I. VELEA R. MIHAIL

Etilena, Propilena, α-Olefine superioare, Izobutilena, Butadiena, Izoprenul, Stirenul, α-Metil-stirenul, Fluorura de vinil, Fluorura de viniliden, Tetrafluor-etilena, Hexafluor-propilena, Fluoroprenul, Hexafluor-

Tehnologia sintezei monomerilor

Butadiena, Trifluor-clor-etilena, Clorura de vinil, Clorura de viniliden, Cloroprenul, Acidul acrilic și derivați, Acidul metacrilic și derivați, Acidul diacetonic, Acetatul de vinil, Esteri vinilici superiori, Etanolul de alil, Acrilonitrilul, Metacrilonitrilul, Eteri vinilici, Etilenglicolul, Propilenglicolul, Glicerina, Palmitatul de vinil, Eteri-oxidul, Propilen-oxidul, Epiclorhidrina, Acidul adipic, Anhidrida maleică, Hidrazina, Acidul tereftalic și dimetil-tereftalat, Acidul benzoic, Caprolactama, Fenolul, Hidrochinona, Anilina, Acid 6-Clor-benzimidazol-2-carbamat de metil, Acid 2-Mercaptobenzimidazol, Acid 2-Mercaptobenzotiazol, Acid 2-Mercaptobenzoxazol, Acid 2-Mercaptobenzotiazolin, Acid 2-Mercaptobenzoxazolin, Acid 2-Mercaptobenzimidazolin, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de sodiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de potasiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de amoniu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de calciu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de magneziu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de zinc, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de cadmiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de cobalt, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nichel, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de cupru, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de argint, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de mercur, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de plumb, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de bismut, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de cromiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de fier, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de aluminiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de stibiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de bismut, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de uranium, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de thoriu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de cerium, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de lantan, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de neodim, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de samariu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de europiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de gadoliniu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de terbiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de disprosiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de holmiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de erbiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tuliu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de iterbiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de lutetiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de scandiu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de ytriu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de lantanoizi, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de actinoizi, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de amoniu, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hidrazina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hidroxilamina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de guanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de biguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de aminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de diaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de triaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nominoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de decaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de undecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dodecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tridecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetradecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentadecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexadecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptadecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octadecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonadecaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de eicosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heneicosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de docosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tricosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonacosaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de triacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatriacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatetracontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henpentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dopentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tripentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrapentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentapentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexapentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptapentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octapentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonapentacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henhexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dohexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trihexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrahexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentahexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexahexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptahexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octahexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonahexacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de doheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de triheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonaheptacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henoctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dooctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trioctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraoctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaoctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaoctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaoctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaoctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonaoctacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hennonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dononacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trinonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetranonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentanonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexanonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptanonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octanonacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nononacontaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de centaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hencentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de docentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hendicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dodicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tridicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetradicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henpentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dopentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tripentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henhexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dohexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trihexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de doheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de triheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dooctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trioctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hennonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dononacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trinonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetranonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nononacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de centaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hencentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de docentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hendicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dodicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tridicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetradicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henpentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dopentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tripentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henhexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dohexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trihexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de doheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de triheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dooctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trioctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonaoctacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hennonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dononacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trinonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetranonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octanonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nononacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de centaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hencentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de docentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hendicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dodicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tridicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetradicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonadicentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatricentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hentetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dotetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tritetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetratetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonatetracentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henpentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dopentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tripentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonapentacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henhexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de dohexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de trihexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetrahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonahexacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de doheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de triheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de tetraheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de pentaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de hexaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de heptaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de nonaheptacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de octacentaminoguanidina, Acid 2-Mercaptobenzimidazol-5-sulfonat de henoctacentaminoguan

I. VELEA R. MIHAIL

Tehnologia sintezei monomerilor

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREŞTI — 1966

Scanned with OKEN Scanner

Cartea „Tehnologia sintezei monomerilor" cuprinde două părţi: partea întîi — monomeri de polimerizare — partea a doua — monomeri de policondensare şi de poliadiţie. Fiecare parte la rîndul ei, cuprinde un număr de capitole în cadrul cărora sînt trataţi monomerii corespunzători, fiecare monomer constituind o monografie a subiectului tratat.

Se dau la început informaţii asupra utilizării monomerului respectiv, date privind dezvoltarea producţiei în diferite ţări cum şi sursa de materii prime pe care se bazează fabricaţiile industriale. În continuare se prezintă căile de obţinere, atît ştiinţifice cît şi tehnice, date cinetice şi termodinamice, tehnologiile corespunzătoare, ţinîndu-se seama de aspectele cele mai noi ale dezvoltării tehnicii şi producţiei.

De asemenea, pentru fiecare monomer în parte se indică metodele de analiză, constantele fizice, indicii de calitate etc.

Cartea este însoţită de un bogat material bibliografic, tabelar şi ilustrativ, care uşurează înţelegerea temelor respective.

Lucrarea se adresează specialiştilor şi tehnicienilor din industria chimică, din institutele de cercetare şi de proiectare. De asemenea, constituie un material documentar util pentru studenţii facultăţilor de specialitate din institutele de învăţămînt superior.

Redactor responsabil: ing. GRETA FERENBAC
Tehnoredactor: THEODOR IVAN

Dat la cules 20.06.1966. Bun de tipar 01.12.1966. Apărut 1966. Tiraj 1400 + 140 + 40 legate Hîrtie velină de 63 g/m², 700×1000/16. Coli editoriale 71,56. Coli de tipar 65,75. C.Z. pentru bibliotecile mari 66.091 : 54—124. C.Z. pentru bibliotecile mici 66.

Întreprinderea Poligrafică „13 Decembrie 1918",
Str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97, Bucureşti,
Republica Socialistă România.
Comanda nr. 3578.

PREFAȚĂ

Actuala etapă de dezvoltare a economiei naționale prevede un progres important al industriei chimice, care va fi orientată în principal spre valorificarea cît mai complexă a resurselor naturale ale țării, accentul fiind pus pe chimizarea metanului și a produselor petroliere.

Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român din 27—28 iunie 1966, a subliniat faptul că realizarea prevederilor planului de stat este condiționată de pregătirea din timp a cadrelor de specialiști, corespunzător noilor cerințe ale dezvoltării și perfecționării tehnice.

În domeniul industriei chimice, aceasta impune o cunoaștere mai approfundată a bazelor științifice și tehnice ale tehnologiei moderne. În mod deosebit se face simțită o astfel de cunoaștere în ceea ce privește tehnologia polimerilor sintetici. Răspîndirea acestora în toate domeniile de activitate a omului a atras după sine crearea și dezvoltarea unui important sector al industriei chimice avînd ca materie primă țițeiul și produsele petroliere.

Majoritatea monomerilor, substanțe cu reactivitate funcțională și structură care permit formarea macromoleculelor, se obțin prin sinteze care, deși diverse sub multe aspecte, converg spre aceeași sursă de materie primă, alcătuind petrochimia. Din această cauză, astăzi o lucrare despre sinteza monomerilor este de fapt o lucrare de tehnologie petrochimică. Din totalitatea producției petrochimice, monomerii reprezintă partea cea mai importantă ca producție cantitativă și valoare.

Sinteza monomerilor, deși tratată anterior în literatura de specialitate română și străină, nu a constituit încă subiectul unei analize mai dezvoltate care să permită o orientare științifică tehnică și economică pe măsura importanței subiectului; lucrarea prezentă caută să constituie o contribuție în această direcție.

Pentru realizarea acestui scop s-a ales o sistematizare care permite o expunere mai amplă și multiplă, fiecare monomer fiind tratat separat, succesiunea subiectelor fiind: producția și utilizările actuale, baza de materii prime,

Scanned with OKEN Scanner

posibilități de obținere, termodinamica și cinetica principalelor procedee practicate industrial, expunerea tehnologiilor actuale sau cu perspectivă imediată, specificații de calitate, aspecte tehnico-economice, proprietăți fizice, metode de analiză. Desigur că apare o diferențiere în tratarea diverșilor monomeri, ca urmare fie a importanței economice pe care o reprezintă, fie a materialului de bază de care s-a dispus.

S-a căutat cît mai mult să se pună în evidență elementele cantitative care pot permite aprecierea unei rezolvări tehnico-economice. De aceea au fost introduse peste tot, unde s-a dispus de informațiile respective, date termodinamice, viteze de reacție, productivități de aparate, consumuri specifice etc. De asemenea s-a acordat o atenție specială purificării și specificațiilor de calitate ale monomerilor, deoarece acestea determină atît buna funcționare a instalațiilor de polimerizare cît și valoarea polimerului propriu-zis.

În prezenta lucrare nu au putut fi cuprinși toți monomerii produși industrial. S-a renunțat la includerea acelora a căror importanță este mai redusă sau pentru care există monografii dezvoltate nu prea vechi, cum este cazul fenolului și al formaldehidei.

La clasificarea materialului s-a ținut seamă că unii monomeri pot fi fie de polimerizare fie de policondensare. La repartizarea în cadrul uneia sau celeilalte categorii s-a ținut seamă de ponderea utilizărilor. Clasificarea adoptată are numai un rol de sistematizare în tratarea materialului chiar dacă unele încadrări sînt discutabile.

În expunerea rezultatelor cantitative a constituit o dificultate faptul că în multe articole originale nu se definește cu claritate conversia, randamentul, selectivitatea etc. În prezentarea rezultatelor s-a ales totuși păstrarea exprimărilor găsite în lucrările originale, chiar dacă acestea nu par total corespunzătoare.

Materialele expuse se sprijină pe cercetarea unei bibliografii, importante ca volum, care este amintită la sfîrșitul fiecărui titlu tratat. S-a căutat ca bibliografia să fie adusă cît se poate de aproape de data apariției acestei lucrări. Desigur că nu toate sursele au aceeași valoare calitativă. S-a evitat astfel să se încarce lucrarea cu prea multe informații provenite din brevete. Acestea au fost, pe cît posibil, tabelate sau redate într-o formă concisă.

Pentru aprecierea importanței diferitelor subiecte tratate, unele din acestea au fost discutate cu specialiști recunoscuți ai domeniilor respective. Pe această cale autorii aduc mulțumiri călduroase tuturor acelora care au participat la examinarea critică a unor probleme tratate în lucrare.

Scanned with OKEN Scanner

Dezvoltarea amplă a industriei noastre petrochimice justifică și face necesară tratarea aprofundată a tehnologiei sintezei monomerilor. Legătura dintre dezvoltarea industriei petrochimice și adîncirea subiectului s-a pus în evidență sub mai multe aspecte. Unul dintre acestea este că prin experiența tehnică acumulată în țara noastră s-a putut face o distincție între important și secundar, între un procedeu fără viitor și unul care se va dezvolta numai de aici înainte. Un alt aspect este utilitatea. Fără îndoială că o astfel de lucrare nu poate să-și dea din plin roadele decît dacă este adresată unui public larg, care nu poate fi găsit decît într-o industrie petrochimică puternic dezvoltată, cum este cea a țării noastre. Cei mai mulți dintre monomerii tratați în lucrare se produc astăzi în țară sau vor fi produși în cadrul actualului plan de cinci ani. În acest fel lucrarea reflectă și nivelul important de dezvoltare atins de industria noastră chimică.

Lucrarea de față are un scop de informare tehnică de specialitate și unul didactic. Facultățile de chimie industrială ale Institutelor Politehnice din țară au în planul de învățămînt un curs de tehnologie macromoleculară. La redactarea acestei lucrări s-a avut în vedere ca ea să poată fi folosită și ca manual pentru prima parte a cursului amintit.

Vastitatea subiectului și dificultățile întîlnite au făcut inerente unele imperfecțiuni. Autorii vor fi recunoscători tuturor celor care le vor semnala sau vor propune îmbunătățiri pentru o eventuală nouă ediție.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Prefață 5

PARTEA ÎNTÎI

MONOMERI DE POLIMERIZARE

I. Hidrocarburi

1. Etilena 13
2. Propilena 79
3. α-Olefine superioare 92
   A. 1-Butilena 92
   B. Alte olefine superioare 98
4. Izobutilena 101
5. Butadiena 123
6. Isoprenul 195
7. Stirenul 248
8. α-Metil-stirenul 289

II. Compuși halogenați

1. Fluorura de vinil 304
2. Fluorura de viniliden 308
3. Tetrafluor-etilena 312
4. Hexafluor-propilena 322
5. Fluoroprenul 324
6. Hexafluor-butadiena 325
7. Trifluor-clor-etilena 327
8. Clorura de vinil 332
9. Clorura de viniliden 391
10. Cloroprenul 403

III. Acizi și derivați

1. Acidul acrilic și derivați 422
2. Acidul metacrilic și derivați 453
3. Acidul itaconic 473
4. Acetatul de vinil 476
5. Esteri vinilici superiori 498
6. Ftalatul de alil 503
7. Acrilonitrilul 509
8. Metacrilonitrilul 545

IV. Alți monomeri

Eteri vinilici 556

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA A DOUA

MONOMERI DE POLICONDENSARE ŞI DE POLIADIŢIE

V. Compuşi hidroxilici

1. Etilen-glicolul 571
2. Propilen-glicolul 594
3. Glicerina 602
4. Pentaeritrita 640
5. Bisfenolul A 649

VI. Epoxizi

1. Etilen-oxidul 680
2. Propilen-oxidul 715
3. Epiclorhidrina 733

VII. Acizi şi derivaţi

1. Acidul adipic 747
2. Anhidrida maleică 778
3. Anhidrida ftalică 810
4. Acidul tereftalic şi dimetil-tereftalatul 846
5. Acidul izoftalic 914
6. Caprolactama 919
7. Fosgenul 975
8. ω-Amino-acizi 982
9. Izocianaţi 994

VIII. Compuşi heterociclici

1. *bis*-(3-Clor-metil)-oxetanul 1011
2. Alcoolul furfurilic 1018

IX. Alţi monomeri

A. Compuşi halogenaţi 1032
Diclor-etanul 1032
B. Amine 1041
Hexametilen-diamina 1041
Bibliografie generală 1049

PARTEA ÎNTÎI

MONOMERI DE POLIMERIZARE

Scanned with OKEN Scanner

I

HIDROCARBURI

1. ETILENA

a. Generalităţi

Etilena constituie astăzi una dintre materiile prime cu cele mai multiple utilizări în sinteza chimică organică. Datorită reactivităţii sale ea se foloseşte atît pentru obţinerea directă a unor produse finite, în special a polietilenei, cît şi a produselor intermediare pentru diferite sinteze, ca de exemplu pentru sinteza etilen-oxidului, a stirenului etc.

Domeniul cel mai important de utilizare îl constituie industria polimerilor sintetici. În fig. I.1 sînt indicate principalele căi adoptate pentru transformarea etilenei în monomeri, intermediari şi polimeri.

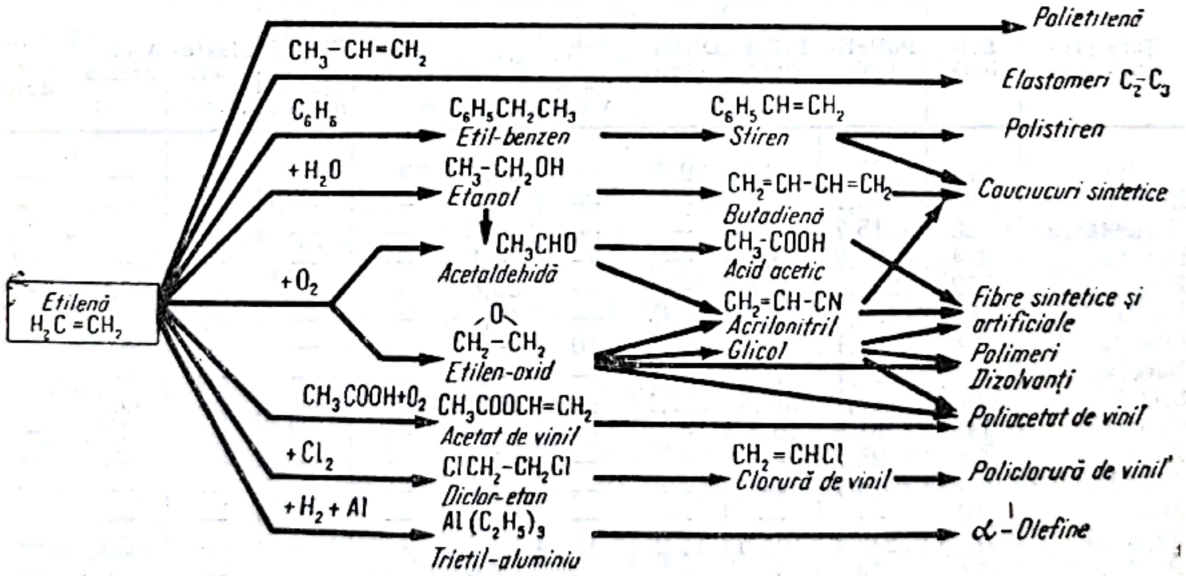


Fig. I. 1. Principalele căi de transformare a etilenei în monomeri, intermediari şi polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

Producţia de etilenă manifestă o creştere accentuată. În tabela I.1 este dată evoluţia capacităţilor de producţie într-un număr de ţări [1]. De asemenea şi alte ţări sînt în curs de a construi sau de a pune în funcţiune instalaţii producătoare de etilenă.

Tabela I.1

Producţia de etilenă în principalele ţări capitaliste, mii tone

Ţara producătoare	Anul						
	1955	1960	1961	1962	1963	1964 capacităţi	1965
Anglia	125	300	390	—	—	574	—
Franţa	11	82	88	127,5	153	214	250
R.F.G.	50	228	273	400	457	772	—
Italia	—	84	124	165,7	201	295	—
Japonia	—	78	107	234	279	433	614
S.U.A.	1 383	2 471	2 565,5	2 849	3 075	3 971	—

* Producţia

Din producţia de etilenă, între 30 şi 50% este folosită pentru obţinerea polietilenei, restul repartizîndu-se pentru alte produse, menţionate în tabelele I.2 şi I.3 [2,3].

Tendinţa din ce în ce mai accentuată a producerii clorurii de vinil şi a acetatului de vinil plecînd de la etilenă în loc de acetilenă constituie una dintre

Tabela I.2

Repartizarea utilizării etilenei în anul 1964, mii tone capacitate

Ţara producătoare	Etilenă	Polietilenă	Etilenoxid	Dicloretan	Clorură sau policlorură de vinil	Stiren	Alcool etilic	Alcooli cu catenă lungă şi olefine	Elastomeri	Acetaldehidă	Alte produse
Anglia	574	227	104,5	39,7	—	38,7	39	—	—	—	—
Belgia	31	15,7	17,7	—	—	—	—	—	—	—	—
Danemarca	30	15,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Franţa	214	79,7	39,6	—	—	34,1	—	—	—	—	—
R.F.G.	772	217,5	97,7	—	—	55,8	35	50	—	95,2	—
Italia	295	150,1	72,6	1,6	—	16,1	—	—	5,8	—	7
Olanda	38	65,1	—	—	10	—	—	—	—	—	—
Suedia	55	15,7	11	—	—	—	—	—	—	—	—
S.U.A.	3 971	1 287,7	967,5	277,1	—	307	570	50	50	30,3	13,4
Canada	144	81,9	16,2	—	—	4	—	—	—	32,6	—
Argentina	23	25,2	—	—	—	4,7	—	—	—	—	—
Brazilia	—	15,7	—	—	—	3,1	—	—	—	—	—
Mexic	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Japonia	505,3	237,4	104,5	11,2	15	37,5	—	—	—	58,1	—
Australia	71	14	—	—	—	7,5	—	—	—	—	—
India	—	6,5	—	—	—	2,8	—	—	—	—	—
Izrael	15	6,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.3

Repartiţia consumului de etilenă în U.R.S.S.

Produsul	1959 %	1965 %
Etanol	78,0	40,2
Stiren şi polietilenă	3,6	24,2
Clorură de etil	1,8	2,0
Diclor-etan	7,3	2,8
Alte produse	9,3	30,8
	100,0	100,0

cele mai caracteristice modificări de surse de materii prime din ultimii 25 de ani [4].

Astăzi, petrochimia constituie principala bază de materii prime pentru obţinerea etilenei, după cum rezultă din tabela I.4 [5].

Tabela I.4

Producţia de etilenă din diferite materii prime, mii tone

Ţara producătoare	Anul	Gaze de rafinărie	Gaze naturale	Produse petroliere lichide	Alte produse
S.U.A.	1962	1 339	1 339	—	173
Anglia	1964	—	—	282,7	—
Italia	1964	—	6,5	227	—
Benelux	1964 capacitate	25	—	47	8
R.F.G.	1964 capacitate	75	—	640 [1])	72 [2])
Franţa	1964 capacitate	—	10	86	4

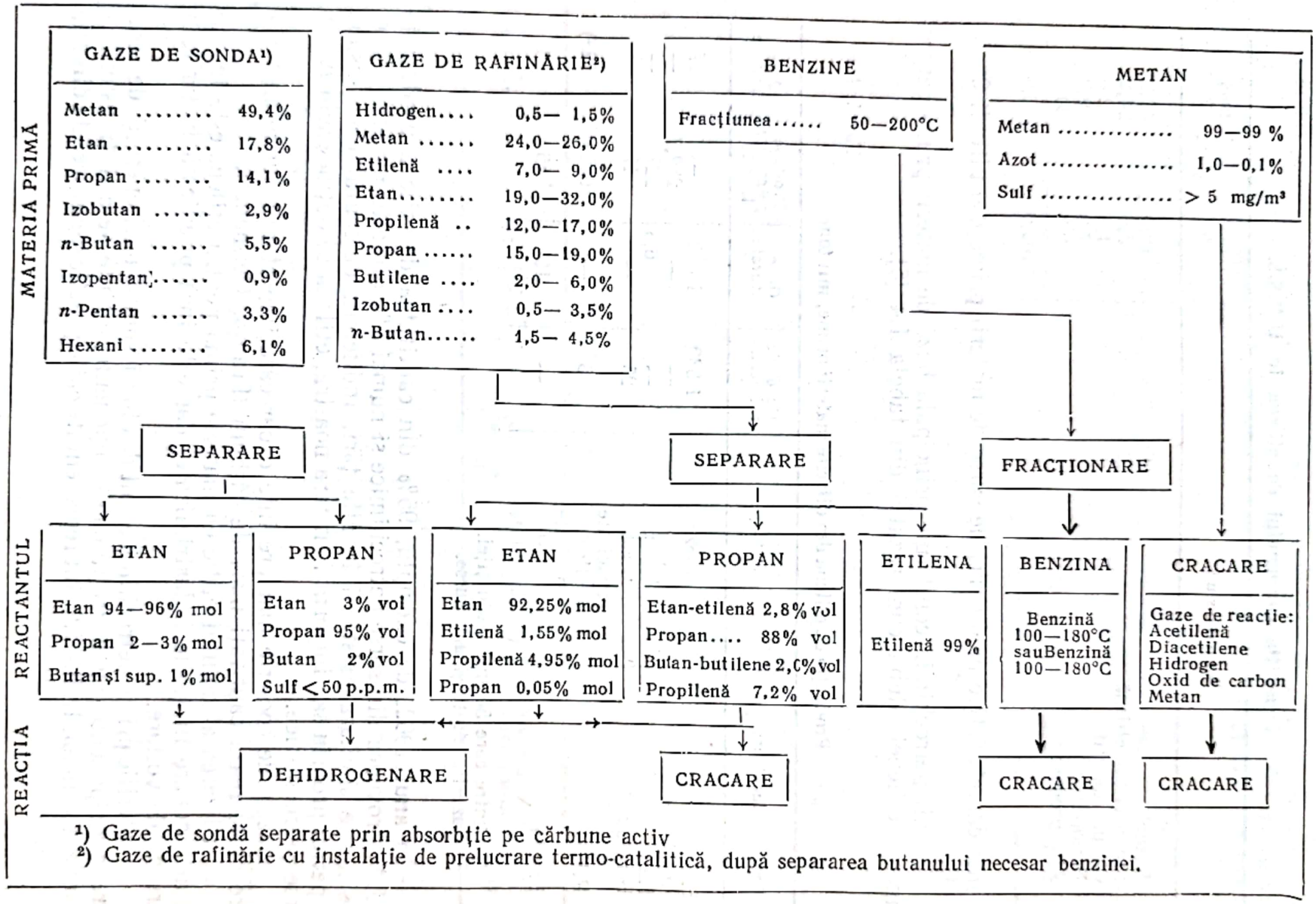
[1]) Dintre care 50 mii t din ţiţei.
[2]) Gaze lichefiate şi alte surse.

În anul 1962, de exemplu, 95% din cantitatea de etilenă produsă în S.U.A. provenea din surse petrochimice şi numai 5% din alte materii prime. O situaţie similară există şi în alte ţări, indiferent de faptul dacă dispun de petrol propriu sau importat. În ţara noastră, etilena se obţine exclusiv din surse petrochimice.

Gazele de cocserie mai prezintă o oarecare importanţă numai în ţările care prelucrează cantităţi mari de cărbuni (Franţa, Germania).

Utilizarea alcoolului etilic ca materie primă pentru etilenă este în curs de abandonare în ţările industrializate, dar este încă practicată în ţările în curs de dezvoltare.

Materiile prime petrochimice sînt de obicei supuse unei operaţii de separare în componente sau în fracţiuni de componente, înainte de a fi transformate chimic în etilenă. În fig. I.2 sînt reprezentate căile practicate în această direcţie.



¹) Gaze de sondă separate prin absorbţie pe cărbune activ
²) Gaze de rafinărie cu instalaţie de prelucrare termo-catalitică, după separarea butanului necesar benzinei.

Fig. I.2. Transformarea materiilor prime petrochimice în reactanţi pentru etilenă.

Scanned with OKEN Scanner

Selecţionarea celei mai indicate materii prime pentru obţinerea etilenei depinde de mulţi factori tehnici sau economici, unii cu un pronunţat caracter local.

Etanul este probabil materia primă cea mai avantajoasă, neavînd alte utilizări chimice, dar transformarea lui necestiă temperaturi înalte (800°C). Utilizarea celorlalte hidrocarburi trebuie judecată sub aspectul solicitării lor drept combustibil: propanul ca gaz lichefiat, benzinele pentru motoare etc. Deşi valorificarea chimică este superioară economic trebuie să se ţină seama totuşi de necesitatea acoperirii cererii de carburanţi.

Folosirea fracţiunilor grele (păcură, reziduuri) deşi mai raţională decît a altor fracţiuni lichide este legată de dificultăţi tehnice, din cauza depunerilor de cocs.

Recent s-a pus accent pe folosirea ţiţeiului brut, care supus operaţiilor obişnuite de cracare se transformă cu randamente favorabile în olefine [6].

Se poate afirma că în ţările producătoare de petrol, tendinţa este de a se recurge la gaze ca materie primă, respectiv la propan şi etan. În ţările importatoare de petrol se preferă utilizarea fracţiunilor lichide, mai uşor de aprovizionat în cantităţi mari.

b. Posibilităţi de obţinere

Etilena apare în numeroase reacţii, începînd de la sinteza din elemente, carbon şi hidrogen, la 2000°C, şi presiune atmosferică [7]. În toate procesele de cracare pur termică sau oxidativă ale hidrocarburilor saturate şi nesaturate, cum şi a altor substanţe organice se formează etilenă. Hidrogenarea oxidului de carbon în prezenţa catalizatorilor de fier (sinteza Fischer-Tropsch) poate fi astfel condusă încît să se formeze etilenă.

O anumită importanţă au avut unele reacţii cum ar fi hidrogenarea parţială a acetilenei pe catalizator de nichel [8] sau paladiu pe suport [9]. Reacţia a fost aplicată mult timp industrial (în Germania).

Prin deshidratarea alcoolului etilic se obţine etilenă; reacţia se conduce în fază lichidă în prezenţa acidului sulfuric sau fosforic, sau în fază gazoasă, peste alumină, la 300°C [10]. Reacţia se poate folosi şi pentru sinteza unor cantităţi mai mari de etilenă în laborator.

Multe alte reacţii de dehidrogenare, electroliză etc., în care apare etilenă, nu au importanţă preparativă.

c. Termodinamica şi cinetica reacţiilor de formare a etilenei

În cele ce urmează se expun bazele teoretice privind reacţiile principale ale obţinerii etilenei.

În discutarea acestora trebuie să se ţină seama că de cele mai multe ori etilena nu este singurul produs principal al instalaţiei; producerea con-

Scanned with OKEN Scanner

comitentă a acetilenei, propilenei, butilenelor sau butadienei constituie o consecinţă sau un scop al tehnologiei folosite.

Datorită marei lor importanţe atît practice cît şi teoretice, reacţiile de descompunere a hidrocarburilor au fost mult studiate, desfăşurarea procesului fiind bine cunoscută calitativ. Dificultăţile experimentale, tehnicile diferite folosite fac însă ca datele cantitative prezentate în literatură să nu fie concordante.

În tabela I.5 sînt date valorile energiilor de disociere ale unor legături în compuşii care intervin în reacţiile discutate.

Tabela I.5

Energii de disociere ale legăturilor R'-R'', kcal

R'	R''					
	H	CH_3	C_2H_5	n-C_3H_7	i-C_3H_7	n-C_4H_9
CH_3	101	83	82	79	74,5(?)	78
C_2H_5	98	82	82	79	75 (?)	78
$CH_2=CH$	104 (?)	90 (?)	90 (?)	87 (?)	85 (?)	86 (?)
n-C_3H_7	95	79	79	76	72 (?)	75
i-C_3H_7	89 (?)	74,5(?)	75 (?)	75 (5)	66,5 (5)	71 (?)
n-C_4H_9	94	78	78	75	71 (?)	74

Cu (?) sînt marcate valorile nesigure.

1) **Descompunerea etanului.** *Termodinamica.* Prin descompunerea termică a etanului rezultă ca produşi principali etilenă şi hidrogen, în proporţii aproape egale pînă la circa 650°C, împreună cu 2—10% (faţă de etilenă) metan şi urme de compuşi cu temperatură de fierbere înaltă. Pînă la 700°C, chiar la timp de contact peste 0,25 s, acetilena apare în proporţie de circa 2%; produşii principali sînt metanul, produse lichide şi hidrogen, la circa 850°C apărînd cocs. La circa 1 100°C, acetilena apare în cantităţi importante. În fig. I.3 este reprezentată variaţia constantei de echilibru a reacţiei reversibile:

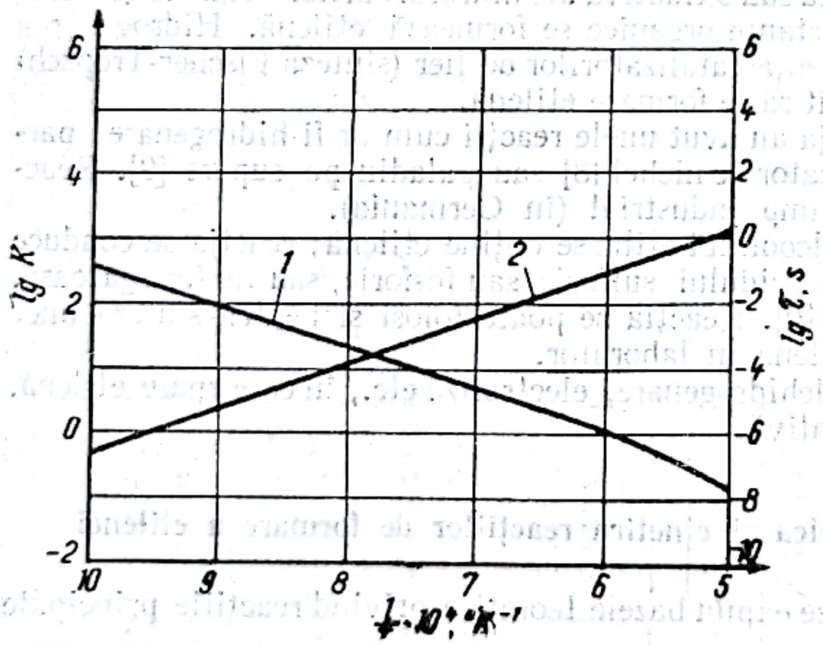


Fig. I.3. Variaţia constantei de echilibru a reacţiei $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$:
1 — timpul pentru a atinge 99% din echilibru; 2 — constanta de echilibru.

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \quad (1)$$

și timpul necesar pentru a atinge 99% din echilibru [11]; reiese că acesta din urmă este mai scurt la temperaturi la care și compoziția este mai favorabilă. În fig. I.4 se dă variația constantei de echilibru a reacției succesive:

$$C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2 \quad (2)$$

La toate temperaturile, viteza de formare a etilenei este mai mare decît transformarea ei prin dehidrogenare la acetilenă; astfel, etilena se acumulează și se apropie de concentrația de echilibru. La temperaturi de circa 900°C devine termodinamic importantă și formarea de diene.

Datele termice pentru speciile care intră în piroliza etanului sînt date în tabela I.6. În tabela I.7 se dau după date recente unele informații termodinamice privind echilibrele care au loc în acest proces, cele pentru reacțiile moleculare corespund măsuritorilor efectuate la această temperatură, iar cele ale reacțiilor prin radicali fiind extrapolate pentru 300°K. Din constantele de echilibru sînt calculate concentrațiile de echilibru pentru diferitele specii radicalice

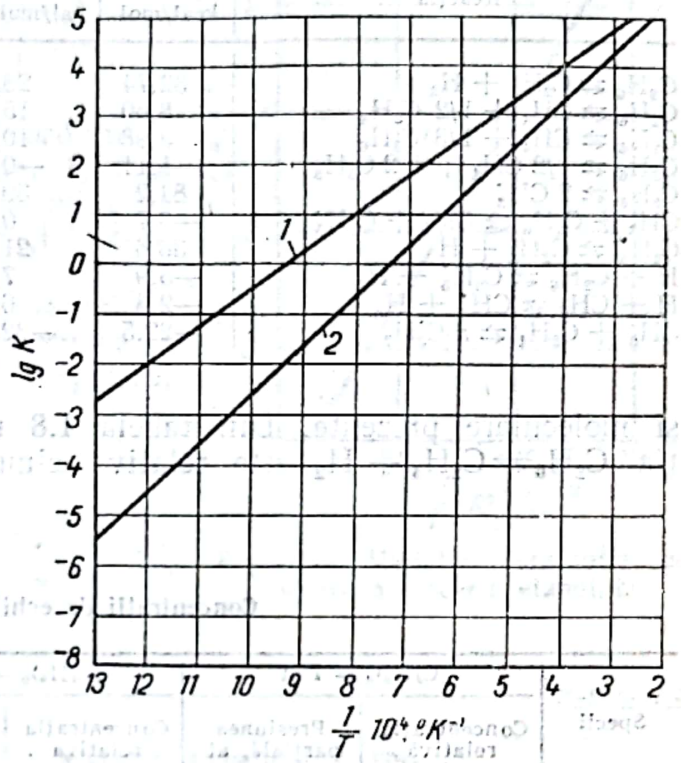


Fig. I.4. Constantele de echilibru ale reacțiilor: 1 — $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$; 2 — $C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2$.

Tabela I.6

Date termice pentru speciile care intră în piroliza etanului

Specia	$\Delta H°$, kcal/mol	$\Delta S°$, cal/mol·grd	c_p^o, cal/mol·grd
H_2	0	31,21	6,89
H	52,10	27,39	4,97
CH_4	—17,89	44,50	8,54
CH_3	32	47*	8,5*
C_2H_4	12,50	52,45	10,41
C_2H_5	26	58*	12,6*
C_2H_6	—20,24	54,85	12,59
C_3H_6	4,86	63,90	15,34
n-C_3H_7	22	67*	17*
i-C_3H_7	18	66*	17*
C_3H_8	—24,85	64,62	17,66

*) Valoi estimae.

Tabela I.7

Date termodinamice asupra reacţiilor de descompunere a etanului

Reacţia	$\Delta H°$ kcal/mol	$\Delta S°$ cal/mol · grd	c_p cal/mol · grd	K la 900° K
$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$	32,74	28,83	4,70	0,050 at
$C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + 1/2\ C_2H_4$	8,60	15,88	1,1	25,8 $at^{1/2}$
$C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + 1/3\ C_3H_6$	3,98	10,9	1,0	28,0 $at^{1/3}$
$C_2H_6 \rightleftarrows 1/2\ CH_4 + 1/2\ C_3H_8$	—1,11	—0,34	0,5	1,72
$C_2H_6 \rightleftarrows 2\ CH_3^{\cdot}$	84,2	39	4,4	$2,5 \cdot 10^{-12}$ at
$CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + C_2H_5^{\cdot}$	—3,7	0,70	0	11
$C_2H_5^{\cdot} \rightleftarrows C_2H_4 + H$	38,6	21,8	2,8	$4,6 \cdot 10^{-5}$ at
$H + C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_5^{\cdot} + H_2$	—5,9	7,0	1,9	$1,4 \cdot 10^{3}$
$H + CH_4 \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + H_2$	—2,3	6,3	1,9	130
$CH_3^{\cdot} + C_2H_4 \rightleftarrows n\text{-}C_3H_7^{\cdot}$	—22,5	—32,5	—2,9	0,012 at^{-1}

şi moleculare prezente. Din tabela I.8 rezultă că, termodinamic, reacţia $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$ este relativ neimportantă faţă de scindarea în

Tabela I.8

Concentraţii de echilibru

Specii	$(C_2H_6)_0 = 1$ at		$(C_2H_6)_0 = 1/9$ at		Ecuaţiile pentru calculul concentraţiei relative faţă de C_2H_6
	Concentraţia relativă	Presiunea parţială, at	Concentraţia relativă	Presiunea parţială, at	
C_2H_4	1,00	0,25	1,00	0,0400	
C_2H_6	0,076	0,019	0,0216	0,00086	$0,078\ x^{1/2}\ G^{1}$
CH_4	3,92	0,98	2,78	0,111	$2\ G$
H_2	0,0152	0,0038	0,038	0,00152	$0,0088\ x^{-1/2}\ G$
C_3H_6	0,64	0,16	0,256	0,0102	$1,28\ x^{1/2}$
C_3H_8	0,00437	0,00109	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,0092\ x\ G$
$CH_3^{\cdot}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-7}\ x^{-1/4} G^{1/2}$
$C_2H_5^{\cdot}/CH_3^{\cdot}$	0,21	$0,46 \cdot 10^{-7}$	0,086	$0,40 \cdot 10^{-8}$	$11\ [C_2H_6/CH_4]$
$H^{\cdot}/CH_3^{\cdot}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$0,0077\ [H_2/CH_4]$

Valori calculate din constantele de echilibru din tabela I.8, presupunînduse absenţa hidrocarburilor superioare.

$G = 1 + 1,92\ x^{1/2}$

$x = [C_2H_4]$, at.

metan şi olefine superioare care duc mai departe la aromatice şi carbon în reacţii lente succesive. Concentraţia relativ mică a metanului rezultă din considerente cinetice.

Cinetica. Numeroasele date experimentale corelate dau ecuaţia de viteză globală empirică (fig. I.5) [11]:

$$r = k_1 C_{C_2H_6},$$

k_1 fiind dat de relaţia,

$$\lg k_1 = 15{,}09 - \frac{74\,000}{2{,}3\,RT}\ [s^{-1}],$$

în care k_1 este constanta aparentă de ordinul 1. Reacţia, aproximativ de ordinul 1, faţă de concentraţia etanului, deviază mult de la acest ordin la conversii înalte şi la concentraţii iniţiale joase de etan.

După alte date, variaţia constantei de viteză globală a descompunerii termice a etanului, pe intervalul 800—880°C este [12,13] dată de relaţia:

$$\lg k = 16{,}83 - \frac{82\,000}{2{,}3\,RT}\ [s^{-1}].$$

În tabela I.9 este dată compoziţia produselor de cracare a etanului, la 800—898°C şi 90 mmHg [14].

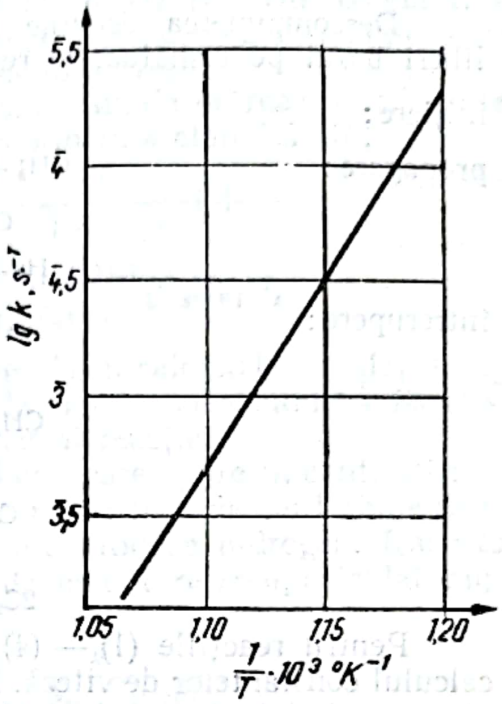


Fig. I.5. Variaţia constantei de viteză a cracării etanului.

Tabela I.9

Compoziţia produselor de cracare a etanului, % vol.

Temperatura °C	kt 1)	δ 2)	C_2H_6	C_2H_4	H_2	CH_4	C_2H_2	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6
800	0,07	1,06	88,2	6,1	5,4	0,3						
801	0,107	1,08	84,7	8,0	6,8	0,5						
803	0,14	1,12	78,2	10,5	10,74	0,56						
840	0,12	1,11	80,3	9,7	9,4	0,56						
845	0,14	1,13	76,8	11,2	11,3	0,50						
846	0,195	1,15	72,6	12,8	12,25	0,75						
842	0,23	1,18	68,7	15,5	14,95	0,62	0,026	0,092	0,069	—	0,089	0,039
866	0,287	1,21	64,2	17,54	17,17	0,66	0,073	0,124	0,082	—	0,082	0,073
875	0,56	1,39	45,7	25,46	26,3	1,9	0,124	0,113	0,152	0,09	0,032	0,127
878	0,47	1,37	41,25	23,2	25,1	1,9	0,133	0,082	0,113	0,062	0,022	0,108
880	0,43	1,38	50,5	22,5	24,6	2,9						
880	0,50	1,36	48,71	24,10	24,8	1,7	0,150	0,121	0,125	0,08	0,032	0,135
880	0,62	1,39	42,0	26,86	28,6	1,8	0,174	0,102	0,159	0,06	0,006	0,207
895	0,50	1,47	40,84	25,7	30,9	1,87	0,147	0,083	0,147	909	0,03	0,159
898	1,15	1,55	29,8	34,3	33,7	2,3	0,367	0,044	0,183	0,043	0,02	0,283

1) Mărimea kt caracterizează adîncimea cracării;
2) δ este coeficientul de mărire a numărului de moli la cracare.

Descompunerea decurge printr-un mecanism înlănțuit prin radicali liberi bazat pe următoarele reacții (mecanism Rice-Herzfeld):

inițiere: $C_2H_6 \rightleftarrows 2CH_3$ (1)

propagare: $CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_5^{\cdot}$ (2)

$C_2H_5^{\cdot} \rightleftarrows C_2H_4 + H^{\cdot}$ (3)

$H^{\cdot} + C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_5^{\cdot} + H_2$ (4)

întrerupere: $C_2H_5^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_4H_{10}$ (5a)

$H^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_2H_6$ (5b)

$CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_3H_8$ (5c)

$H^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow CH_4$ (5d)

$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow C_2H_6$ (5e)

$H^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2$ (5f)

$2C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ (6)

Pentru reacțiile (1) — (4), sînt dați în tabela I.10 parametrii pentru calculul constantelor de viteză. Pentru reacțiile de întrerupere, constantele de viteză sînt date în tabela I.11, cu excepția celei pentru reacția (5f), care

Tabela I.10

Parametrii ecuației Arrhenius pentru constantele de viteză ale reacțiilor radicalice la descompunerea termică a etanului

Reacția	Factorul preexponențial A	Energia de activare E, kcal	Observații
(1)	$1 \cdot 10^{13}$ s^{-1}	86,0 (84)	Reacția unimoleculară
(2)	$2 \cdot 10^{11}$ cm$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1}	10,4 (8)	
(3)	$3 \cdot 10^{14}$ cm$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1}	39,5 (40)	
(4)	$1,2 \cdot 10^{14}$ cm$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1}	9,0 (7)	(după alte date $A = 3,410^{12}$, $E = 6,8$)

În paranteză valorile lui E după [15].

Tabela I.11

Constantele de viteză ale reacțiilor de întrerupere, la 1 at

Reacția	Constanta de viteză k, în mol/cm$^3 \cdot$ s, la temperaturile 824°K	950°K
(5a)	$2 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-12}$
(5b)	$2 \cdot 10^{-19}$	$4 \cdot 10^{-13}$
(5c)	$4 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-15}$
(5d)	$2 \cdot 10^{-21}$	$6 \cdot 10^{-16}$
(5e)	$4 \cdot 10^{-23}$	$1 \cdot 10^{-14}$

decurgînd prin ciocnire triplă pe perete are loc foarte rar. Din tabela I.11 rezultă că reacţia (5a) este predominantă la toate temperaturile şi la presiuni înalte; la presiuni joase, importanţa reacţiei (5b) creşte.

Aplicarea metodei stării staţionare la succesiunile de reacţii înlănţuite duce la următoarea ecuaţie a vitezei de transformare a etanului [16]:

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = 3k_1[C_2H_6]\cdot\left(1-\frac{1/3}{1+k_{5a}/k_6}\right)+$$

$$+\frac{k_3(k_1/k_6)^{1/2}}{(1+k_{5a}/k_6)^{1/2}}\cdot\frac{1-[C_2H_4][H_2]/K_{ech}[C_2H_6]}{1+k_6[C_2H_4]/k_7[C_2H_6]}[C_2H_6]^{1/2},$$

în care K_{ech} este constanta de echilibru a disocierii generale $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$. Forma foarte complicată şi neconcordanţa datelor experimentale a făcut să nu se poată stabili ordinul experimental exact al reacţiei.

Deoarece metanul este un produs de reacţie care apare în cantităţi mici (2—10%) reiese că viteza reacţiei de iniţiere care produce metan trebuie să fie sub 10% din viteza reacţiei de propagare care produce hidrogen. Raportul vitezelor de producere a hidrogenului faţă de metan r_{H_2}/r_{CH_4} calculat după schema reacţiilor duce la:

$$R = r_{H_2}/r_{CH_4} = \frac{d[H_2]}{d[CH_4]} \cong \frac{k_3}{2[k_1k_{5a}\ [C_2H_6]^{1/2}}.$$

Pe baza datelor cinetice din tabela I.12 se găseşte că $R = 5$ cînd

Tabela I.12

Parametrii ecuaţiei Arrhenius pentru constantele de viteză ale reacţiilor de piroliză ale etanului

Reacţia		Factorul preexponenţial A^x	Energia de activare kcal/mol	k^x la 900°K
$C_2H_6 \rightarrow 2\ CH_3^{\cdot}$	(1)	$2\cdot10^{18}$	88,0	$1,0\cdot10^{-3}$
$CH_3^{\cdot} + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^{\cdot}$	(2)	$2\cdot10^{8}$	10,4	$6\cdot10^{5}$
$C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_2H_4 + H$	(3)	$2,4\cdot10^{13}$	40,6	$3,3\cdot10^{3}$
$H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + H_2$	(4)	$2\cdot10^{9}$	6,4	$6\cdot10^{7}$
$2C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	(6)	$1,7\cdot10^{10}$	0,8	$1\cdot10^{10}$
$2C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_4H_{10}$	(5a)	$1,6\cdot10^{10}$	0	$1,6\cdot10^{10}$
$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	(5e)	$3\cdot10^{10}$	0	$3\cdot10^{10}$

x are dimensiunile: pentru constantele bimoleculare de ordinul 2, l/mol.s, iar pentru constante de ordinul 1, s^{-1}

$C_2H_6 = 1$ at şi $R = 16$ la 0,1 at. Formarea etilenei, inhibînd reacţia de piroliză, duce la $R = 1,6$ la 900°K dacă $[C_2H_4]/[C_2H_6] = 0,01$, adică la 1% conversie. Diferenţele între tabelele I.10, I.11 şi I.12 ilustrează neconcordanţa datelor din literatura din surse de calitate comparabilă [17, 18].

2) **Descompunerea propanului.** Descompunerea propanului poate decurge în două direcţii:

$$C_3H_8 \rightleftarrows C_2H_4 + CH_4$$
$$C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2 \qquad (2)$$

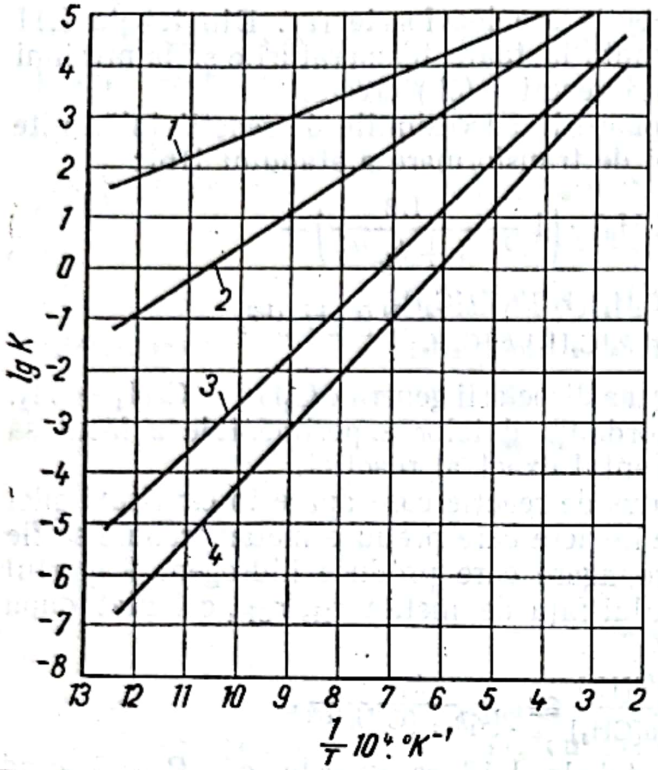


Fig. I.6. Constantele de echilibru ale reacţiilor: 1 — $C_3H_8 \rightleftarrows C_2H_4 + CH_4$; 2 — $C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2$; 3 — $C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2$; 4 — $C_3H_8 \rightleftarrows C_2H_4 + CH_4$.

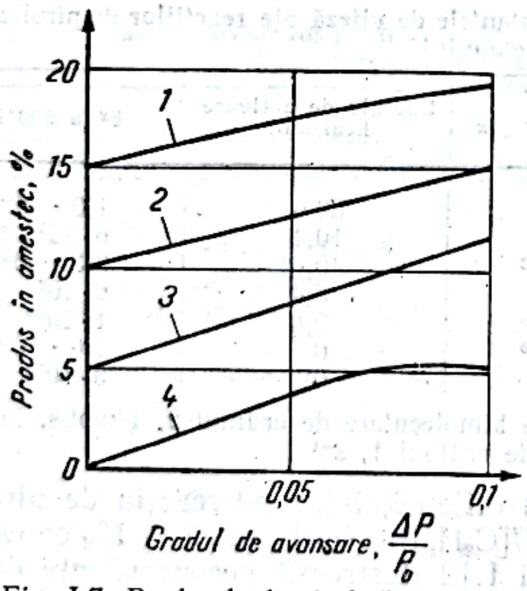


Fig. I.7. Produsele de piroliză a propanului (valorile în ordonată sînt majorate cu valorile indicate pentru a pune în evidenţă variaţia lor) P_0 (C_3H_8) = = 27 mm Hg, t = 565°C
1 — C_3H_6 + 15%; 2 — C_2H_4 + 10%; 3 — CH_4 + 5%; 4 — H_2.

Variaţia cu temperatura a constantelor de echilibru ale celor două reacţii este dată în fig. I.6, alături de cea a reacţiilor consecutive ale produşilor primari, cu formare de acetilenă

$$C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2 \qquad (3)$$

$$C_3H_6 \rightleftarrows C_2H_2 + CH_4 \qquad (4)$$

Reducerea presiunii, ca şi diluarea cu gaze inerte, favorizează deplasarea spre dreapta a tuturor echilibrelor, cu excepţia diluării cu hidrogen, care împiedică reacţia [3].

Analiza produselor de descompunere termică a propanului [19, 20] arată că din reacţie (la conversii mici) rezultă CH_4, C_2H_4, C_3H_6 şi H_2 şi că într-un domeniu experimental destul de larg, raportul:

$$\frac{[C_3H_6] + [H_2]}{[C_2H_4] + [CH_4]}$$

rămîne aproximativ egal cu 1. Cele două reacţii paralele (1) şi (2) au practic aceeaşi importanţă (fig. I.7). La conversii mai mari apare şi etan. Mai de mult în literatura de specialitate [11, 21] se considera că reacţia de descompunere ar fi de ordinul 1, propunîndu-se ecuaţia:

$$\lg k_1 = 13{,}40 - \frac{63\,300}{2{,}3\,RT},$$

sau, pentru 6 — 9 mm Hg:

$$\lg k_1 = 13{,}04 - \frac{77\,000}{2{,}3\,RT}.$$

După date recente, între 200 şi 500 mmHg şi la 550°C,

ordinul inițial de reacție este cuprins între 1,2 și 1,3 [20], iar energia de activare $E = 67$ kcal/mol.

Mecanismul propus este următorul [22]:

inițiere $C_3H_8 \rightarrow C_3H_7^{\cdot} + H^{\cdot}$

propagare
$$\begin{cases} C_3H_7^{\cdot} \rightarrow C_3H_6 + H^{\cdot} \\ H^{\cdot} + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7^{\cdot} + H_2 \end{cases}$$
$$\begin{cases} C_3H_7^{\cdot} \rightarrow C_2H_4^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \\ CH_3^{\cdot} + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_3H_7^{\cdot} \end{cases}$$

în care $C_3H_7^{\cdot}$ este fie $CH_3 - CH_2 - CH_2^{\cdot}$, fie $CH_3 - \dot{C}H - CH_3$, mecanism înlănțuit desfășurat exclusiv prin radicali liberi în fază omogenă (spre deosebire de alte lucrări mai vechi care dădeau o mare importanță reacțiilor de perete) [23].

Reacțiile de propagare se desfășoară paralel. Ca reacții de întrerupere apar reacții de recombinare a radicalilor, de disproporționare etc.

În prezența oxigenului, are loc un proces de accelerare prin inducție:

$$C_3H_8 + O_2 \rightarrow C_3H_7^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$$

căreia i se opune o propagare prin oxidare:

$$C_3H_7^{\cdot} + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} + O_2 \rightarrow CH_2O + HO^{\cdot} \text{ etc.}$$

în care oxigenul are rolul de inhibitor al reacției principale.

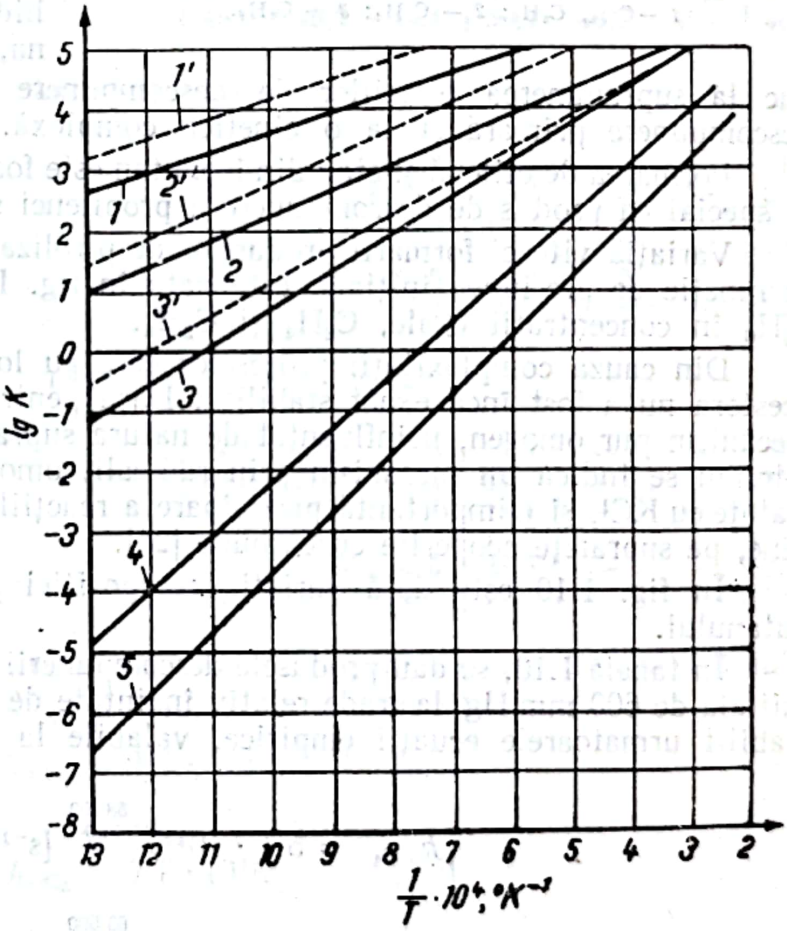


Fig. I.8. Variația cu temperatura a constantelor de echilibru pentru reacțiile:
1 — n-$C_4H_{10} \rightleftarrows C_3H_6 + CH_4$; 2 — n-$C_4H_{10} \rightleftarrows C_2H_4 + C_2H_6$; 3 — n-$C_4H_{10} \rightleftarrows C_4H_8 + H_2$; 4 — $C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_2 + H_2$; 5 — $C_3H_6 \rightleftarrows C_2H_2 + CH_4$; 1' — i-$C_4H_{10} \rightleftarrows C_3H_6 + CH_4$; 2' — i-$C_4H_{10} \rightleftarrows C_2H_4 + C_2H_6$; 3' — i-$C_4H_{10} \rightleftarrows i$-$C_4H_8 + H_2$.

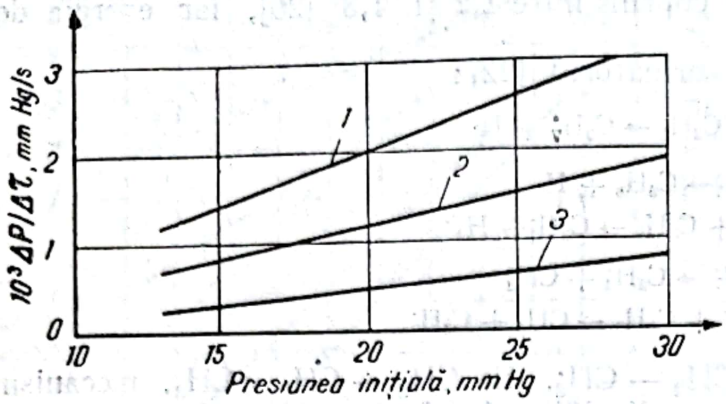


Fig. I.9. Efectul presiunii inițiale asupra vitezei de formare a produșilor de reacție la piroliza *n*-butanului la 527°C în vas de sticlă Pyrex:
1 — CH_4, C_3H_6; *2* — C_2H_4; *3* — C_2H_6.

3) **Descompunerea *n*-butanului, a hidrocarburilor parafinice superioare.** În fig. I.8 este dată variația cu temperatura a constantelor de echilibru ale reacțiilor de descompunere a *n*-butanului, izobutanului și a produșilor primari.

Față de piroliza propanului, reacțiile *n*-butanului și ale izobutanului diferă doar printr-o mai mare varietate de produși posibili (1-și 2-butilenă și hidrogen, metan și propilenă, etan și etilenă etc.), care duc la suprapunerea reacțiilor de descompunere secundară peste cele de descompunere primară și la o cinetică complexă.

Formarea de etilenă și etan din izobutan este foarte redusă; etilena apare în special ca produs de descompunere a propilenei și izobutilenei.

Variația vitezei formării produșilor de piroliză a *n*-butanului la 527°C, în funcție de presiunea inițială, este dată în fig. I.9. Se formează CH_4 și C_3H_6 în concentrații egale, C_2H_4 și C_2H_6.

Din cauza complexității proceselor care au loc, natura și succesiunea acestora nu a fost încă exact stabilită. Dacă pentru propan se propune un mecanism pur omogen, neinfluențat de natura suprafeței reactorului, pentru *n*-butan se indică un mecanism prin radicali, omogen, în vase curate sau tratate cu KCl, și o importantă participare a reacțiilor de întrerupere eterogene, pe suprafețe acoperite cu cărbune [24].

În fig. I.10 este dată variația compoziției produșilor de piroliză a butanului.

În tabela I.13, se dau produsele descompunerii *n*-butanului la presiunea inițială de 600 mm Hg, la grade relativ înaintate de avansare a reacției. S-au stabilit următoarele ecuații empirice, valabile la presiuni inițiale înalte:

$$k_{n\text{-}C_4} = 5{,}1 \cdot 10^{12} e^{-\frac{58\,700}{RT}} \; [s^{-1}]$$

$$k_{i\text{-}C_4} = 8{,}3 \cdot 10^{13} e^{-\frac{63\,500}{RT}} \; [s^{-1}].$$

Pentru hidrocarburile cu $n > 4$, datele din literatura de specialitate sînt reduse și neconcordante.

Tabela I.13

Produsele de descompunere a *n*-butanului la presiunea inițială de 600 mm Hg, în % mol

Produsul \ Temperatura, °C	513	522	538	552	562	572	Media
La creștarea presiunii cu 50 %							
H_2	2,0	2,8	1,5	1,8	0,5	1,7	1,7
CH_4	39,1	38,2	38,7	40,0	40,5	38,9	39,2
C_2H_4	15,1	15,9	15,8	16,0	15,8	16,2	15,8
C_2H_6	14,1	14,2	14,2	12,6	13,5	12,6	13,5
C_3H_6	29,8	28,8	29,5	29,6	29,7	30,2	29,6
% C_4H_{10} descompus	45,0	45,2	45,4	50,2	45,7	46,0	46,3
La creșterea presiunii cu 25%							
H_2	0,0	2,0	1,2	0,5	2,0	—	1,1
CH_4	36,0	36,2	36,0	39,0	35,5	—	36,5
C_2H_4	16,1	15,8	15,9	15,8	16,3	—	16,0
C_2H_6	13,9	12,0	13,3	12,6	13,7	—	13,1
C_3H_6	33,9	34,0	33,5	32,2	32,9	—	33,3
% C_4H_{10} descompus	23,1	24,6	24,7	26,2	25,8	—	24,9
La creșterea presiunii cu 12,5%							
H_2	2,1	1,5	0,8	2,5	—	—	1,7
CH_4	33,5	36,0	37,4	34,7	—	—	35,4
C_2H_4	15,0	14,9	15,4	15,7	—	—	15,2
C_2H_6	14,7	14,6	13,8	13,5	—	—	14,2
C_3H_6	34,7	33,0	32,5	33,6	—	—	33,5
% C_4H_{10} descompus	11,4	12,7	13,5	12,7	—	—	12,6

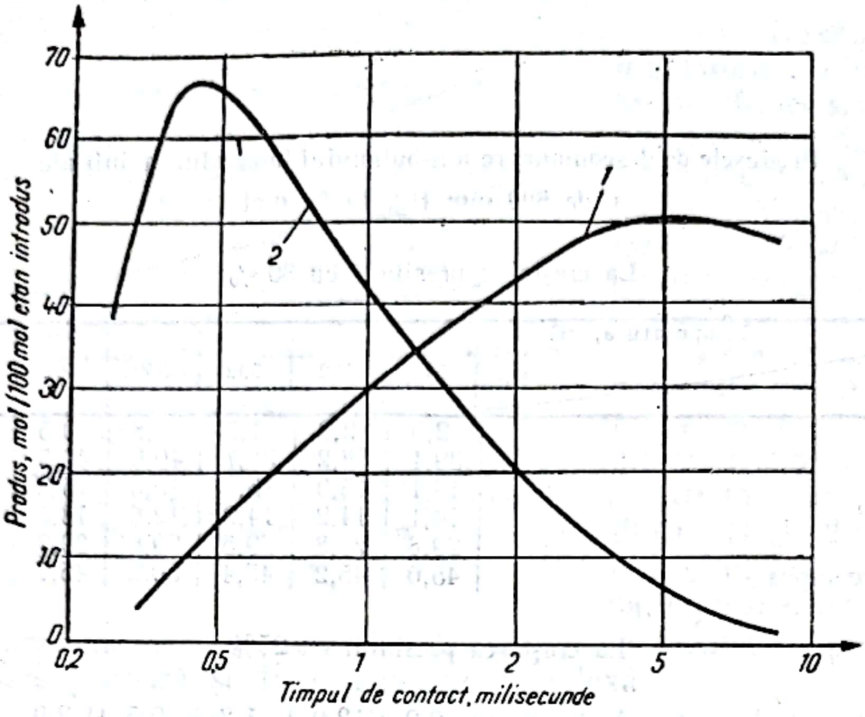
S-au propus următoarele ecuații empirice pentru constantele de ordinul 1 :

$$k_{n\text{-}C_5} = 2{,}5 \cdot 10^{13} e^{-\frac{61\,200}{RT}} \; [s^{-1}]$$

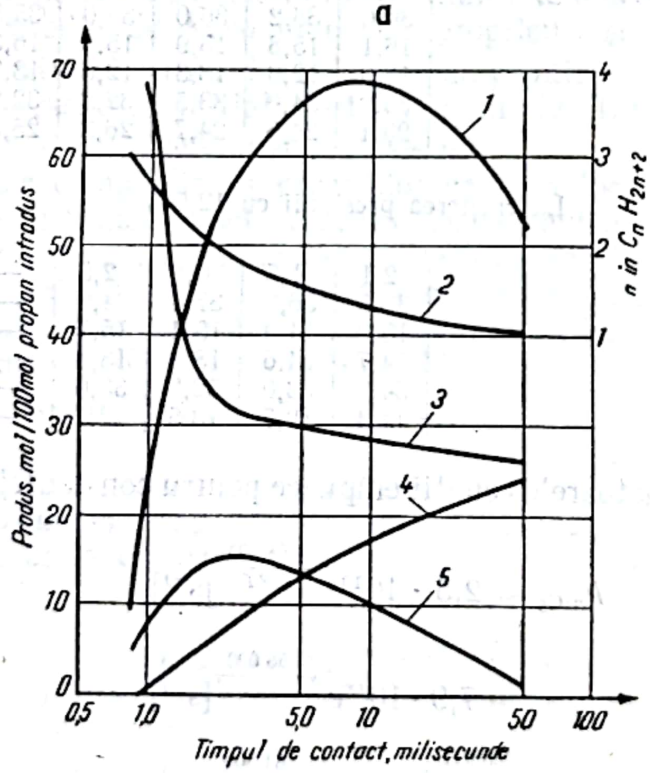
$$k_{i\text{-}C_5} = 7{,}9 \cdot 10^{12} e^{-\frac{58\,600}{RT}} \; [s^{-1}]$$

$$k_{n\text{-}C_6} = 3{,}8 \cdot 10^{14} e^{-\frac{64\,500}{RT}} \; [s^{-1}].$$

În tabelele I.14 — I.16 se dau compozițiile produselor gazoase la descompunerea *n*-pentanului, a *n*-hexanului și a *n*-heptanului.



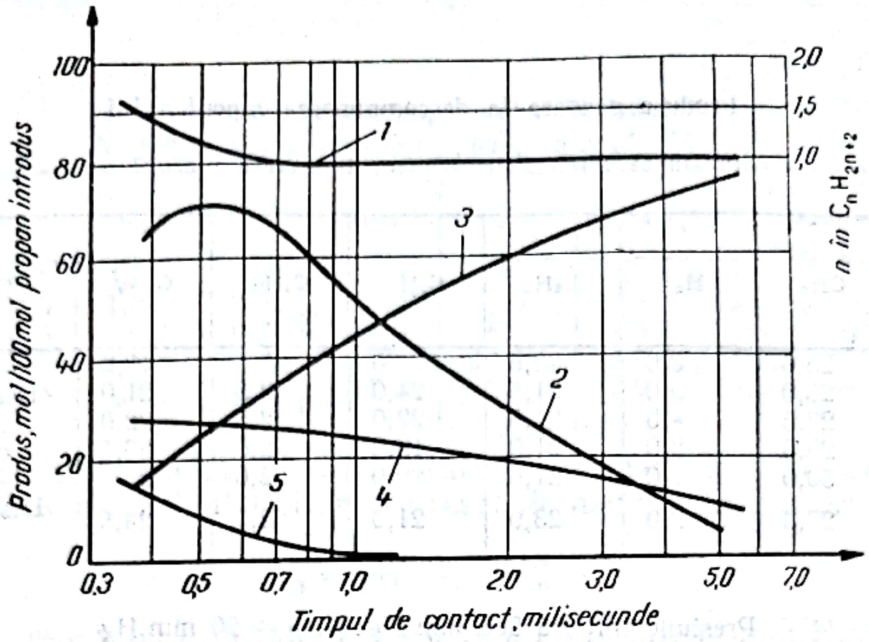
a



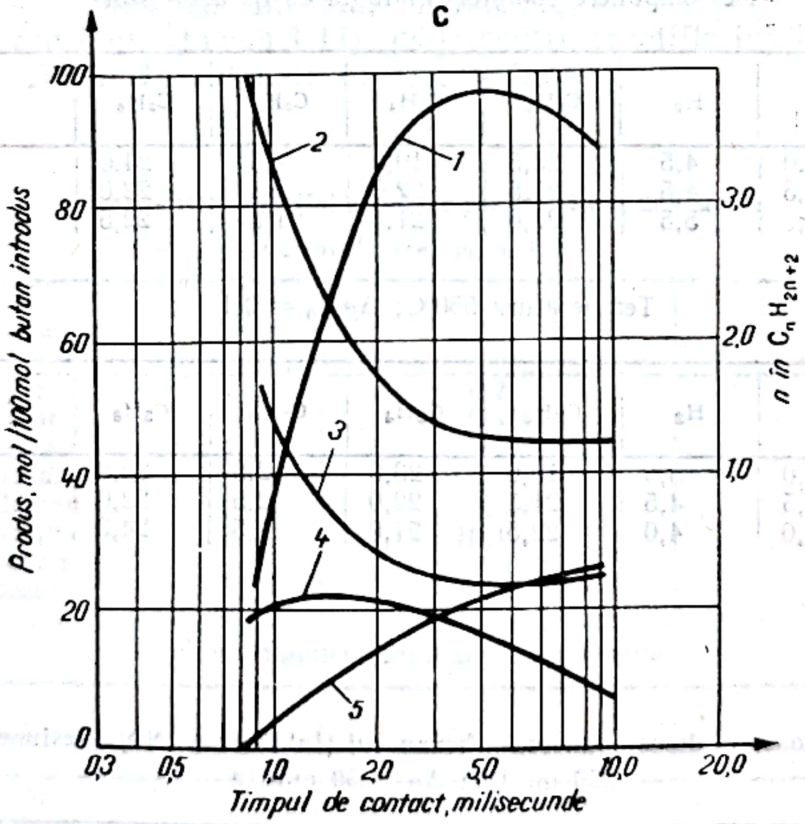
b

Fig. I.10. Randamente în produse de descom

a — etan (1 400°C, 50 mmHg): *1* — C_2H_2; *2* — C_2H_4; *b* — propan
C_2H_2; *5* — C_3H_8; *c* — propan (1 400°C, 50 mmHg): *1* — *n* în C_nH_{2n+2};
mm Hg) *1* — C_2H_4; *2* — *n* în C_nH_{2n+2};



c



d

punere la temperaturi înalte:

1 100°C, 30 mm Hg): *1* — C_2H_4; *2* — *n* în C_nH_{2n+2}; *3* — C_nH_{2n+2}; *4* —
2 — C_2H_4; *3* — C_2H_2; *4* — C_nH_{2n+2}; *5* — C_3H_6; *d*—*n*-butan (1 100°C, 50
3 — C_nH_{2n+2}; *4* — C_3H_6; *5* — C_2H_2.

Tabela 1.14

Produse gazoase la descompunerea *n*-pentanului

Presiunea inițială 200 mmHg; temperatura 550°C

Probe luate la Δp, mmHg	CH_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	Observații
5	25,0	8,0	22,5	23,0	3,5	18,0	Descompunere inhibată cu oxid de azot
10	26,0	5,0	21,5	24,0	2,5	21,0	
20	27,5	4,5	21,5	22,0	2,5	22,0	
40	29,5	2,0	21,0	19,0	2,0	26,5	
70	30,0	1,0	21,5	20,0	2,0	25,5	
20	27,5	2,0	23,0	21,0	2,0	24,5	Descompunere normală

Presiune inițială 200 mm Hg: $\Delta p = 20$ mm Hg
Descompunere complet inhibată cu oxid de azot

Temperatura, °C	CH_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6
520	27,0	4,5	23,5	19,5	1,5	24,0
550	27,5	4,5	21,5	22,0	2,5	22,0
580	27,0	5,5	22,0	21,5	1,5	22,5

Temperatura 550°C; $\Delta p/p_0 = 0,1$

Presiunea inițială mmHg	CH_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6
50	28,0	5,5	18,0	23,0	2,5	23,0
200	27,5	4,5	21,5	22,0	2,5	22,0
500	27,0	4,0	22,5	21,0	1,5	24,0

Tabela 1.15

Produse gazoase la descompunerea *n*-hexanului (Inhibare cu NO) Presiunea inițială 250 mmHg: $\Delta p = 50$ mmHg

Temperatura °C	CH_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6
510	26,0	6,0	12,5	31,0	2,5	22,0
540	26,0	7,5	13,5	29,5	4,0	19,5
570	26,0	6,5	13,0	31,5	3,0	20,0

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.16

Produse gazoase la descompunerea *n*-heptanului
Presiunea inițială 200 mmHg; temperatura 530°C

Probe luate la Δp, mmHg	CH_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	Observații
10	22,5	4,0	16,5	39,5	8,0	9,5	
40	24,5	1,0	15,0	40,0	9,0	10,5	Descompunere inhibată cu oxid de azot
40	24,5	1,0	15,5	41,0	8,5	9,5	
80	26,5	0,5	24,0	30,5	14,5	4,0	
40	22,5	1,0	15,5	40,0	9,5	12,0	Descompunere normală

În general, pentru parafine se consideră că reacțiile de descompunere sînt aproximativ de ordinul 1 și pentru reacțiile neinhibate, s-a propus ecuația empirică:

$$r_0 = AP_0 + BP_0^2$$

în care: r_0 este viteza inițială de creștere a presiunii, în mm Hg/min;
P_0 — presiunea inițială, în mm Hg;
A și B constante (tabela I.17) [25]; pentru reacțiile inhibate, constantele empirice A' și B' sînt date în aceeași tabelă.

Tabela I.17

Constantele ecuației empirice pentru viteza de reacție

Descompunere normală

Hidrocarburi	$A\ 10^2$	$B\ 10^5$
Propan	0,7	0,67
n-Butan	2,45	1,00
n-Pentan	3,63	7,33
n-Hexan	7,03	7,67
n-Heptan	7,80	22,0
n-Octan	10,1	61,0
n-Nonan	14,0	61,0
n-Decan	17,7	98,0

Descompunere inhibată în întregime

Hidrocarburi	$A'10^2$	$B'10^5$
Propan	0,042	0,26
n-Butan	0,35	1,50
n-Pentan	0,50	2,75
n-Hexan	2,83	4,70
n-Heptan	2,70	10,0
n-Octan	2,25	15,5
n-Nonan	2,60	28,0
n-Decan	4,20	48,0

Scanned with OKEN Scanner

Principalii parametri ai descompunerii hidrocarburilor. Desfășurarea descompunerii termice a hidrocarburilor este determinată de mai mulți parametri:

— temperatura de reacție;
— timpul de contact în zona caldă;
— presiunea sistemului;
— prezența altor substanțe (gaze inerte, vapori de apă);
— natura substanței supusă descompunerii.

Anterior s-a arătat dependența de temperatură a constantelor de echilibru a diverselor reacții reversibile, cum și variația cu temperatura a vitezelor reacțiilor ireversibile. Pentru reacțiile de echilibru — de tipul dehidrogenării — pe măsura ridicării temperaturii este favorizată formarea de acetilenă. S-a arătat de asemenea variația compoziției produselor de reacție la diferite temperaturi, ca urmare a variației inegale a vitezelor diferitelor reacții participante (fig. I.11). În fig. I.12 este dată variația randamentului în produse de piroliză a etanului și propanului, la diferiți timpi de contact, la 816°C. Reacțiile de descompunere avînd loc cu mărirea numărului de moli, scăderea presiunii favorizează procesul.

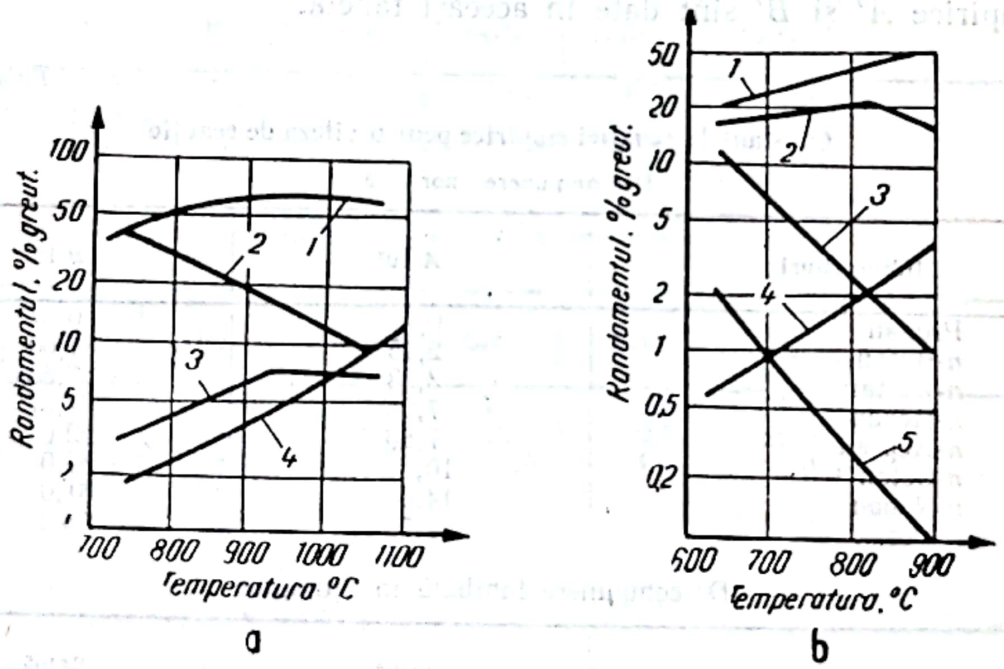


Fig. I.11. Randamentul în produși la diferite temperaturi:
a — din etan: *1* — C_2H_4; *2* — C_2H_6; *3* — C_mH_n; *4* — C_2H_2; *b* — din propan: *1* — C_2H_4; *2* — C_mH_n; *3* — C_3H_8; *4* — C_2H_2; *5* — cocs.

4) **Cracarea catalitică.** În prezența catalizatorilor are loc accelerarea unor viteze de reacție, cu coborîrea corespunzătoare a temperaturii pentru atingerea aceloraşi grade de transformare. Neinfluențînd echilibrele, prezenta catalizatorilor nu modifică datele termodinamice prezentate anterior. În general,

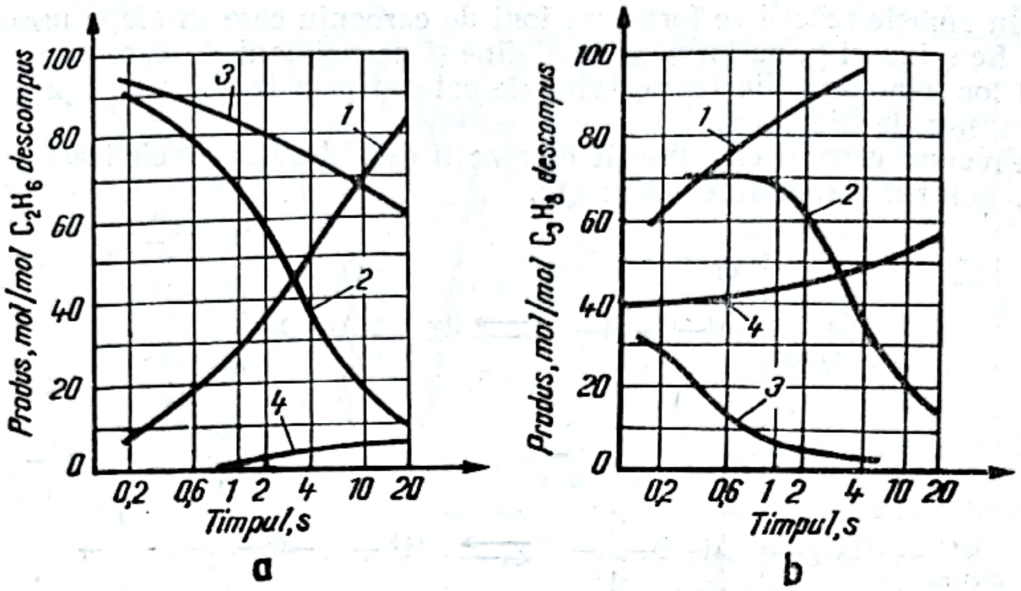


Fig. I.12. Formarea principalilor produşi de piroliză a etanului şi propanului, în funcţie de timpul de contact:

a — piroliza etanului: *1* — CH_4; *2* — C_2H_4; *3* — H_2; *4* — aromatice; *b* — piroliza propanului: *1* — CH_4; *2* — C_2H_4; *3* — C_3H_6; *4* — H_2.

în urma cracării catalitice rezultă cantităţi mai mici de etilenă decît din alte procese.

Structura catalizatorilor de cracare catalitică. Catalizatorii de cracare catalitică sînt în general silicaţi de aluminiu naturali sau sintetici. Este general admis astăzi [26—32] că activitatea de cracare depinde de aciditate (fig. I.13). Aceşti catalizatori par a avea structura unor amestecuri de silice şi alumină, avînd comuni ioni de oxigen la punctele de contact, proprietăţile catalitice fiind determinate de proprietăţile aluminei în diferitele ei forme cristaline (şi în special sub formă de γ-alumină). Silicea are o acţiune stabilizantă. Caracterul amfoter al aluminei determină apariţia la suprafaţă a unor puncte acide.

Reacţia de cracare începe pentru parafine, printr-un transfer de ion de hidrură H^- la catalizator sau la un ion de carboniu prezent acolo; pentru olefine, prin adiţia unui proton.

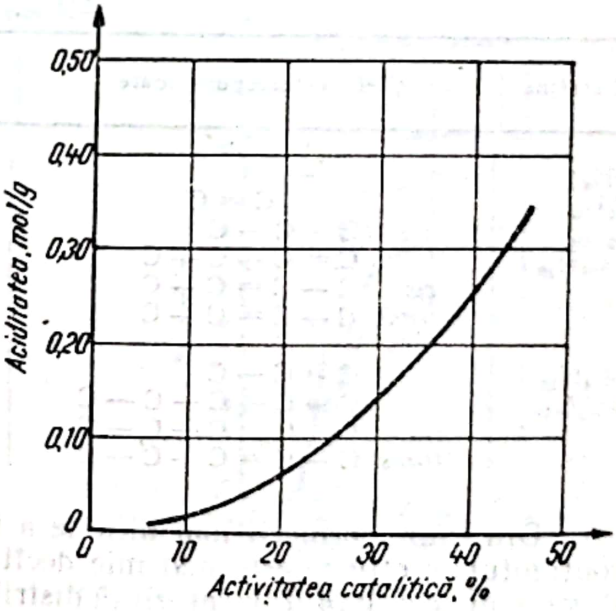
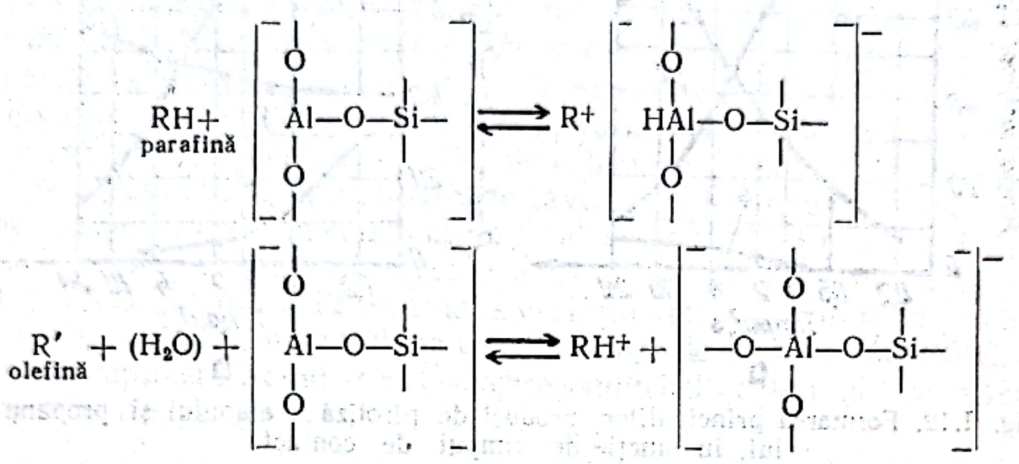


Fig. I.13. Variaţia activităţii catalitice (test standard) în funcţie de activitatea catalizatorilor Houdry.

În ambele reacţii se formează ioni de carboniu care în etapa următoare suferă fie scindări β, cu formare de olefine şi de noi ioni de carboniu care la rîndul lor scindează, fie izomerizări ale catenei prin transfer de grupe metil sau transfer de hidrogen.

Procesul general este însoţit de reacţii de hidrogenare, ciclizare, aromatizare, polimerizare, hidrogenare etc.



În tabela I.18 sînt date unele valori privind căldurile de reacţie pentru formarea ionilor de carboniu din unele parafine [29].

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH^+_{2n+1} + H^-$$

Tabela I.18

Formarea ionilor de carboniu din parafine
$\Delta H^0_{298,2}$, kcal/mol.

Parafina	Olefina corespunzătoare	Căldura de hidrogenare a olefinei	Căldura de reacţie a ionilor		
			primari	secundari	terţiari
CH_4	—	—	315,5	—	—
C_2H_6	C = C	—32,732	280,5	—	—
C_3H_8	C = C — C	—29,699	265,5	249,5	—
n-C_4H_{10}	C = C — C — C	—30,092	268,0	241,5	—
	cis C — C = C — C	—28,450	—	241,5	—
	trans C — C = C — C	—27,407	—		
	C				
i-C_4H_{10}	C = C — C	—28,109	263,0	—	233,0
n-C_5H_{12}	C = C — C — C — C	—30,00	266,0	241,0	—
	cis C — C = C — C — C	—28,29	—	241,0	—
	trans C — C = C — C — C	—27,41	—		

Din cauza formării mai dificile a ionului $C_2H^+_5$ (precursor al etilenei), conţinutul în etilenă este mai mic decît la cracarea termică. Acest fapt este ilustrat în fig. I.14, care prezintă distribuţia produselor de cracare catalitică a hexadecanului [33].

Cinetica proceselor de cracare catalitică este complexă, ca urmare a suprapunerii fenomenelor de transfer de masă spre şi de la catalizator, de difuziune etc.,

peste fenomenele pur chimice, decurgînd şi ele atît în fază omogenă cît şi pe suprafaţa catalizatorului.

5) **Cracări oxidative.** La peste 450°C, reacţia dintre etan şi oxigen este rapidă şi 40—80% din etanul consumat apare ca etilenă. Pe un interval de la 100 pînă la circa 600°C, compoziţia produselor este aproximativ constantă. Desfăşurarea reacţiei depinde mult de natura şi suprafaţa pereţilor reactorului.

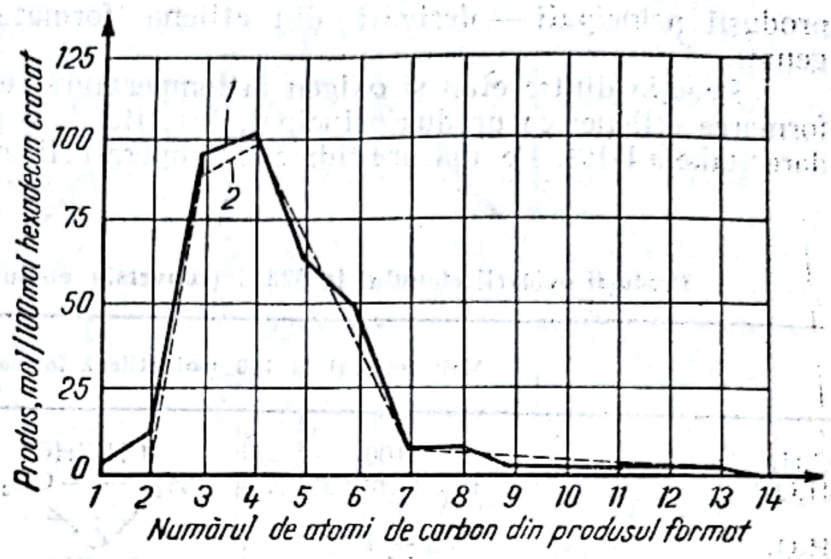


Fig. I.14. Cracarea catalitică a hexadecanului la 500°C, conversie 24%, catalizator UOP-B:
1 — experimental; 2 — calculat.

Mărirea cantităţii de oxigen între 10 şi 45% modifică numai cantitatea de etan consumată (fig. I.15), produsele de reacţie crescînd în raporturi aproximativ constante; la concentraţii iniţiale în oxigen sub 20%, cantitatea de etilenă scade mai rapid, probabil ca urmare a oxidării.

Oxidarea etanului decurge cu viteză acceptabilă în sensul formării de etilenă de la 400°C [34—37] (fig. I.16). La temperaturi înalte şi la presiune,

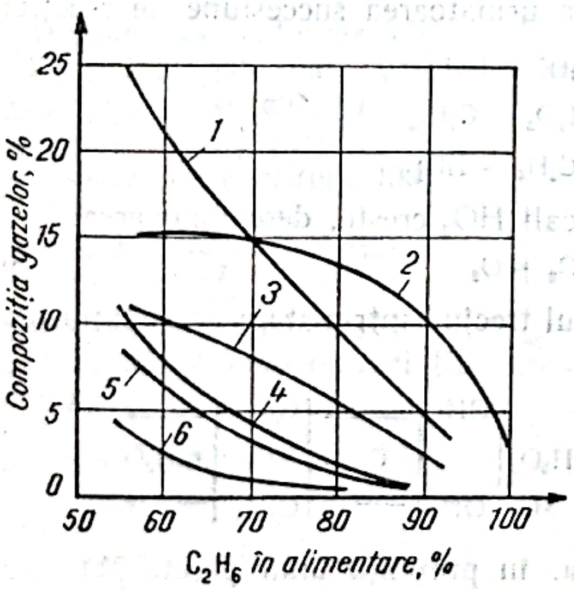


Fig. I.15. Variaţia compoziţiei gazelor de reacţie în funcţie de conţinutul în oxigen (vas Pyrex 363 cm³, 515°C):
1 — CO; 2 — C_2H_4; 3 — O_2; 4 — CH_4; 5 — H_2; 6 — CO_2.

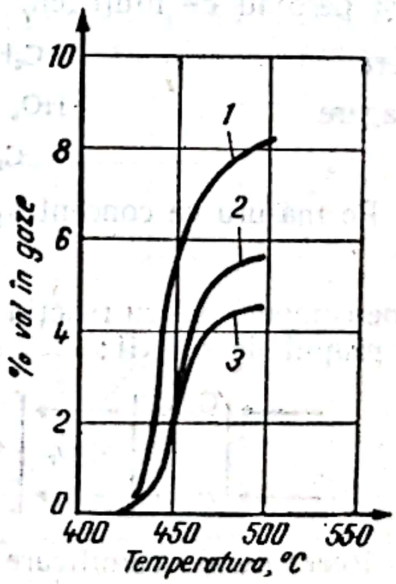


Fig. I.16. Formarea de hidrocarburi nesaturate din etan-oxigen în raport 9:1 (timpul de contact 8 s):
1 — consum O_2; 2 — nesaturate; 3 — CO.

produşii principali — derivaţi din etilena formată — sînt compuşi oxigenaţi.

Reacţia dintre etan şi oxigen la temperatură relativ înaltă, decurge cu formarea etilenei ca produs principal, însoţită de o gamă de produse secundare (tabela I.19). Pe măsura ridicării temperaturii, cantitatea de etilenă for-

Tabela I.19

Produşii oxidării etanului la 623°C (conversia etanului la etilenă, 2%)

	Moli formaţi la 100 mol etilenă formată		
C_2H_4	100	CH_3CHO	$1,5 \pm 0,4$
H_2O	nedeterminat	H_2C —— CH_2 \ O /	$1,0 \pm 0,4$
H_2O_2	$9,5 \pm 1$		
H_2	$10,5 \pm 1,5$	CH_3OH	$0,4 \pm 0,15$
CH_2O	$8,0 \pm 1$	n-C_4H_{10}	$0,25 \pm 0,05$
CH_4	$6,0 \pm 1$	C_2H_5OH	$0,15 \pm 0,07$
CO	$3,5 \pm 1$	C_3H_8	$0,10 \pm 0,05$

mată creşte (fig. I.17) de la 0,2 la 600°C la 1,4% vol. în gazele de ieşire la 630°C [35]. Constanta vitezei de formare globale a etilenei este:

$$k = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{s}.$$

Distribuţia produşilor de reacţie şi mai ales randamentele mici în hidrogen şi peroxid de hidrogen, fac posibilă următoarea succesiune de reacţii:

iniţiere $$C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \quad (1)$$

propagare $$HO_5^{\cdot} + C_2H_6 \rightarrow H_2O_2 + C_2H_5^{\cdot} \quad (2)$$

$$C_2H_2^{\cdot} + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2^{\cdot} \quad (3)$$

Pe măsură ce concentraţia de radicali HO_2 creşte, descompunerea

$$2HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4)$$

devine competitivă cu reacţia (1), sistemul trecînd într-o stare cvasistaţionară prin grupul de reacţii:

$$\begin{matrix} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{matrix} \begin{bmatrix} C_2H_5^{\cdot} \\ \\ C_2H_5^{\cdot} \end{bmatrix} \begin{matrix} \longrightarrow \\ +O_2 \\ \longrightarrow \end{matrix} \begin{bmatrix} HO_2^{\cdot} \\ +C_2H_4 \\ HO_2^{\cdot} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{matrix} H_2O_2 \\ \\ +O_2 \end{matrix} \begin{bmatrix} OH^{\cdot} \\ \\ OH^{\cdot} \end{bmatrix} \begin{matrix} \longrightarrow \\ +C_2H_6 \\ \longrightarrow \end{matrix} \begin{bmatrix} C_2H_5^{\cdot} \\ \\ C_2H_5 \end{bmatrix} \begin{matrix} \longrightarrow \\ +2H_2O \\ \longrightarrow \end{matrix}$$

Reacţiile de ramificare degenerată, în prezenţa unui perete M:

$$M + H_2O_2 \rightarrow M + 2\,HO^{\cdot}$$

$$HO^{\cdot} + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5^{\cdot}$$

au un rol minor.

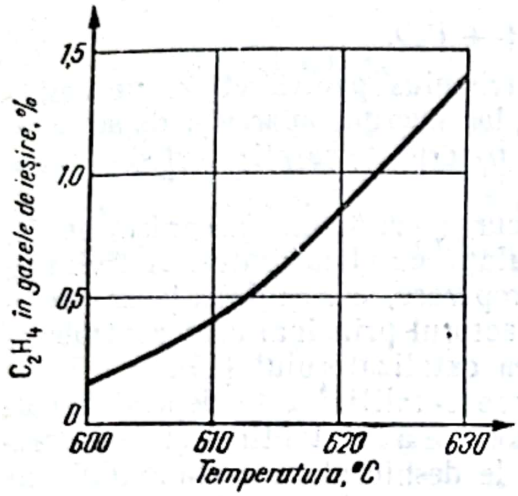


Fig. I.17. Formarea etilenei la oxidarea etanului (etilenă: aer 1 (vol.) timpul de contact 47 ms).

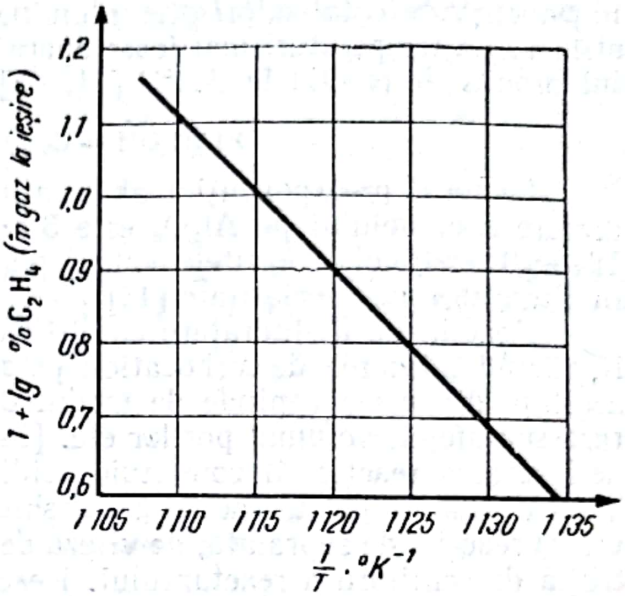


Fig. I.18. Reprezentarea ecuației Arrhenius pentru formarea etilenei la oxidarea etanului.

Din reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius din fig. I.18 rezultă $E = 95$ kcal/mol.

6) **Deshidratarea etanolului la etilenă.** Reacția de echilibru de hidratare a etilenei

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$$

este exotermă, valoarea $\Delta H^0_{298,2}$ experimentală fiind de —10,55 kcal/mol [38]. În fig. I.19 este dată variația constantei de echilibru K cu temperatura; s-au propus și ecuații semi-empirice atît pentru variația constantei de echilibru [39]

$$\lg K = \frac{2\,100}{T} - 6{,}195$$

în intervalul 418—523° K și la 1 at, cît și pentru variația energiei libere [40].

$$-\Delta F^\circ = 9\,600 - 28{,}2\,T \quad \text{[kcal/mol]}$$

pe intervalul 593—651°K și 7—11 at.

Reacția de deshidratare se realizează — pentru obținerea de viteze corespunzătoare —

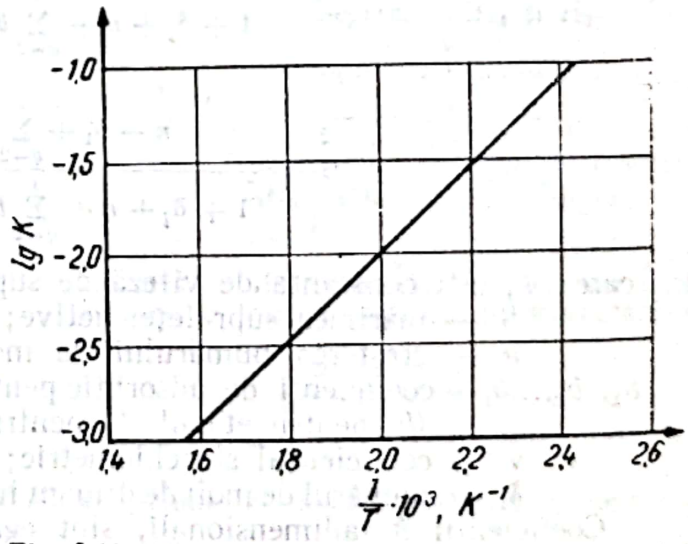
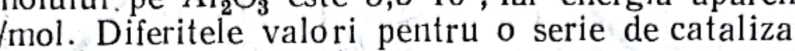


Fig. I.19. Variația constantei de echilibru a reacției $C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$ cu temperatura.

în prezenţă de catalizatori (tip alumină), care la 300°C dau practic numai etilenă. La temperaturi mai joase apare dietil-eter, care constituie principalul produs de reacţie la 260°C [41, 42]:



$$2\,C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O\,C_2H_5 + H_2O.$$

Factorul preexponenţial al ecuaţiei Arrhenius pentru viteza de deshidratare a etanolului pe Al_2O_3 este $3{,}5 \cdot 10^8$, iar energia aparentă de activare 12 — 20 kcal/mol. Diferitele valori pentru o serie de catalizatori sînt citate în literatura de specialitate [43].

Reacţia de deshidratare catalitică decurge printr-un mecanism ionic, implicînd formarea de carbocation pe suprafaţa catalizatorului. Activitatea acestuia din urmă depinde de modul de preparare, care influenţează structura suprafeţei, volumul porilor etc. [44]. Factorul principal care controlează desfăşurarea reacţiei îl constituie aciditatea catalizatorului [45].

Viteza totală a reacţiei de deshidratare catalitică este dependentă de viteza reacţiei de suprafaţă, de viteza de adsorbţie a reactantului şi de concentraţia de echilibru a reactantului. Reacţia de deshidratare a etanolului este precedată de o chemosorbţie ireversibilă, care pe γ-alumină la temperatura camerei atinge 0,88 mol/g.

Constanta de viteză s-a determinat experimental într-un reactor continuu, corelînd rezultatele pe baza ecuaţiei [47]:

$$v_0 \ln [1/(1 - y)] = \alpha_i + \beta_i v_0 y,$$

în care: v_0 este debitul de reactant (etanol), în mol/min · cm³ catalizator;
y — fracţiunea descompusă.

Coeficienţii α_i şi β_i se definesc prin relaţiile:

$$\alpha_i = \frac{k_1 S b_1}{1 + \delta_i + n + \sum_{q=2}^{i} b_q + \frac{b_i}{\nu_i}\delta_i},$$

$$\beta_i = \frac{n - b_1 + \sum_{q=2}^{i} b_q}{1 + \delta_i + n + \sum_{q=2}^{i} b_q + \frac{b_2}{\nu_2}\delta_i},$$

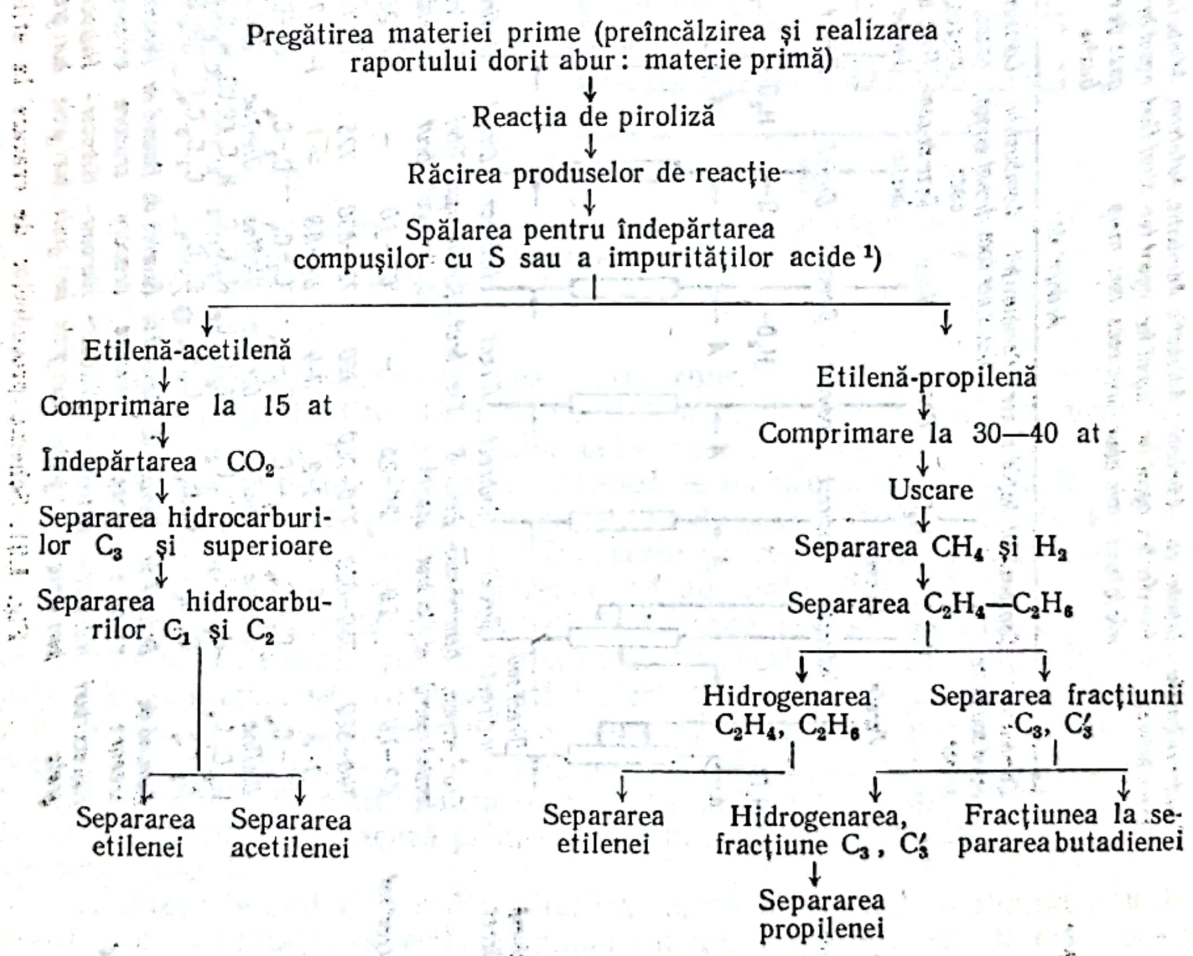
în care: k_1 este constanta de viteză de suprafaţă;
S — mărimea suprafeţei active;
n — creşterea numărului de moli datorită reacţiei;
$b_1, b_2, \ldots b_i$ — coeficienţi de adsorbţie pentru speciile moleculare prezente (b_1 pentru etanol, b_2 pentru apă etc.);
ν — coeficientul stoechiometric;
δ_i — numărul de moli de diluant inert pe mol reactant în alimentare.

Coeficienţii b, adimensionali, sînt egali cu coeficientul de adsorbţie Langmuir, multiplicat cu presiunea totală şi coeficientul stoechiometric.

Valorile coeficienților α_i și β_i se determină parțial prin calcul și parțial experimental.

d. Tehnologie

Realizarea tehnică a producerii etilenei. Principiul schemelor tehnologice folosite în producția de etilenă este redat în fig. I.20. În continuare se vor analiza fazele mai importante ale fabricației: reacția, purificarea preliminară, separarea și purificarea finală.



[1]) Faza de spălare se realizează uneori înainte de treapta finală a comprimării.

Fig. I.20. Principiul schemelor tehnologice ale instalațiilor de piroliză pentru obținerea etilenei.

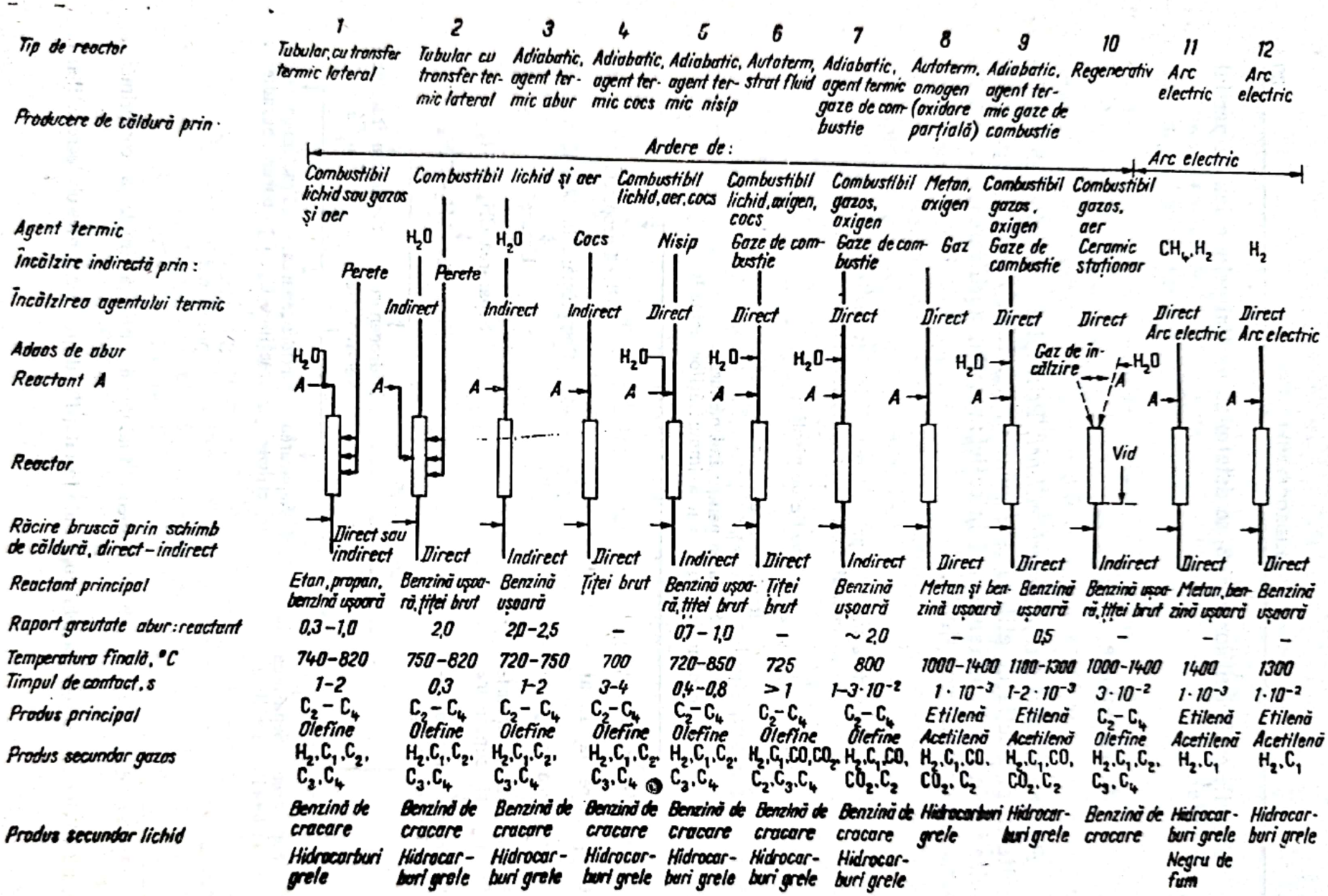


Fig. I.21. Schema procedeelor de cracare la etilenă.

Scanned with OKEN Scanner

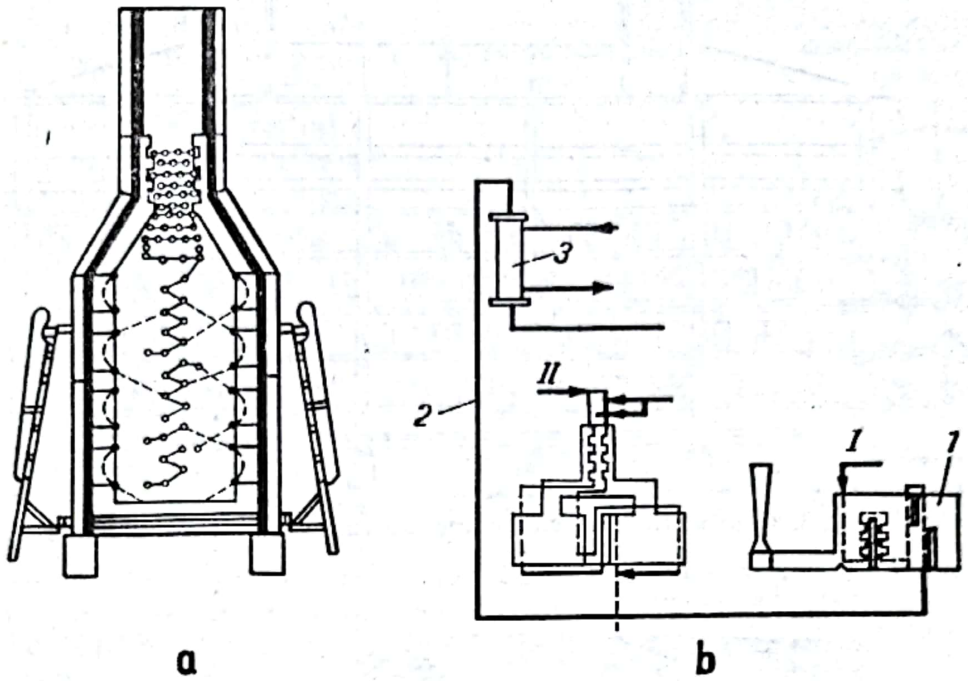


Fig. I.22. Principalele tipuri de reactoare folosite la obținerea etilenei: *a* — cuptor tubular cu ecrane de radiație din două părți; *b* — reactor de cracare în regim adiabatic; *I*, *II* — preîncălzitoare; *1* — intrarea reactantului; *2* — reactor; *3* — răcitor.

1) **Reacția.** Deoarece cracarea hidrocarburilor la olefine inferioare este tratată amănunțit în literatura de specialitate [17, 18], în cele ce urmează se insistă numai asupra procedeelor celor mai răspîndite.

Schemele de principiu ale procedeelor de reacție aplicate industrial sînt reprezentate în fig. I.21 [6], în care sînt indicate și condițiile de lucru. Principalele tipuri de reactoare folosite în aceste procedee sînt reactorul tubular cu transfer lateral de căldură și reactorul adiabatic (fig. I.22).

În reactorul tubular, transferul de căldură necesar reacției endoterme de cracare se realizează prin folosirea de ecrane verticale de radiație din două părți. Acest reactor se utilizează atît la cracarea hidrocarburilor ușoare (propan) cît și a celor mai grele (benzine), după o prealabilă vaporizare. Unul sau două reactoare, alimentate în paralel, sînt introduse într-un cuptor (fig. I.23) format dintr-o cameră inferioară de radiație și una superioară de convecție. Ecranul radiant se realizează prin distribuția mai multor arzătoare pe pereții verticali laterali.

Arzătoarele sînt de tipul cu flacără scurtă (fig. I.24), realizînd practic o ardere de suprafață, necesitînd numai un mic exces de aer, de circa 5%; sînt construite din blocuri ceramice.

Reactorul propriu-zis este o serpentină care se desfășoară întîi în camera de convecție, și apoi în camera de radiație. Existența ecranelor de radiație din două părți asigură o repetiție uniformă a fluxului termic pe periferia reactorului. Între zona de încărcare maximă (care „vede" mai bine ecranul

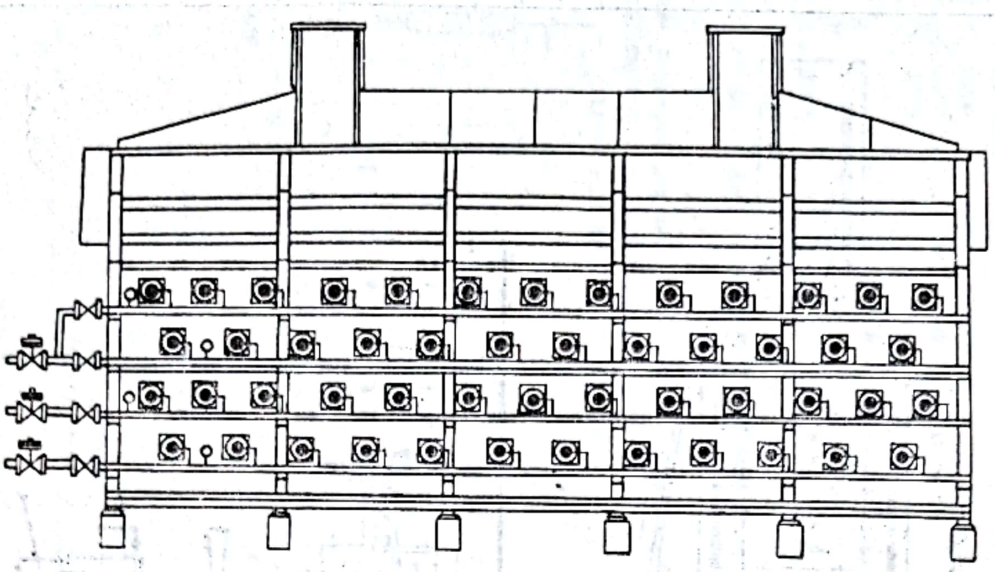


Fig. I.23. Cuptor tubular cu ecrane de radiaţie din două părţi.

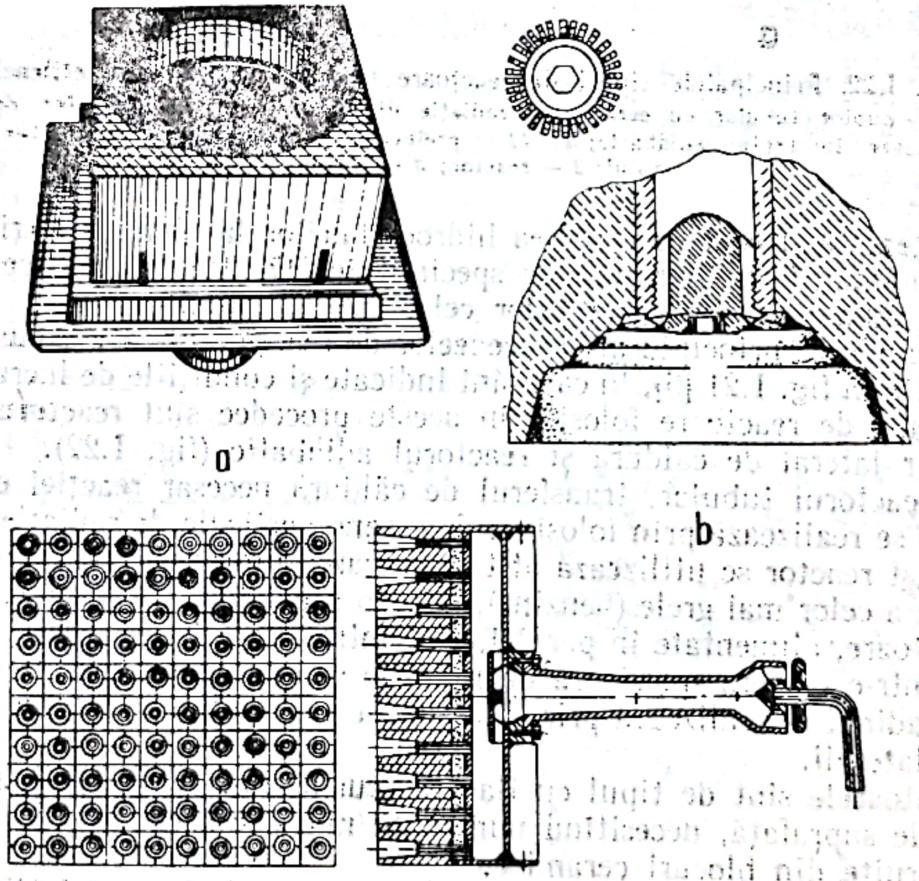


Fig. I.24. Tipuri de arzătoare cu flacără scurtă:
a — inelar, tip „Duradiant"; b — inelar perfecţionat; c — cu multe canale, tip Ghipronetemas.

radiant) și cea de încărcare minimă; raportul fluxurilor termice este de 1,15 : 0,752, față de cuptoarele cu radiație dintr-o singură parte, în care raportul este de 1,738 : 0,606 (fig. I. 25).

Debitul de masă care circulă prin reactor este de 100—175 kg/cm²·s, la un diametru de 123 mm. Materia primă propan (cu compoziția indicată în fig. I.2) este alimentată în zona de convecție în care intră la o temperatură puțin peste cea ambiantă și iese la 330°C. Solicitarea termică în această zonă este 16 000 kcal/m²·h. Gazele intră în zona de radiație cu o conversie de sub 1%, și ies la 780—820°C, în funcție de raportul etilenă : propilenă urmărit. Solicitarea termică în această zonă este de 33 600 kcal/m²·h. Se lucrează la o presiune de 2,1 kgf/cm² și la o durată de staționare ceva mai mare de 1 s.

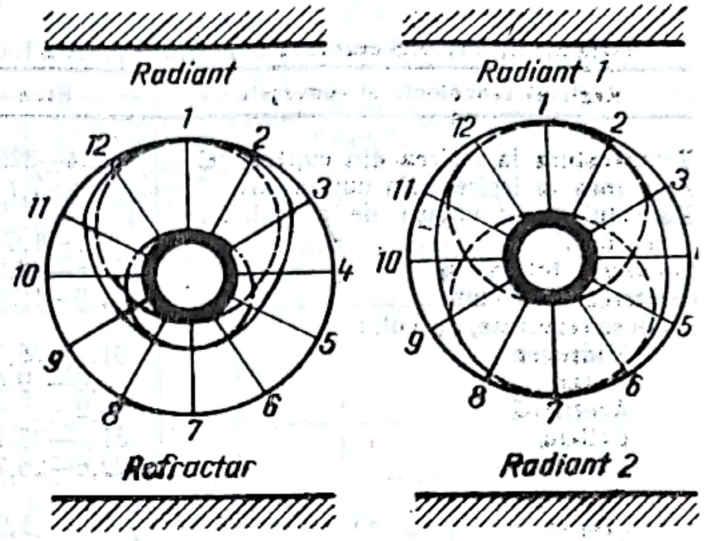


Fig. I.25. Distribuția temperaturilor în cuptoare cu unul și cu două ecrane radiante:
linia întreruptă — radiația primară; linia punct — radiație reflectată; linia continuă — radiație totală.

Prezența nichelului în materialul de construcție al reactorului catalizează reacțiile de descompunere pînă la carbon și hidrogen, acest efect fiind mult micșorat dacă este prezent în aliaj și cromul.

Cocsul format ca urmare a reacțiilor secundare se depune pe pereții reactorului mărind treptat căderea de presiune; periodic reactorul trebuie oprit și curățit mecanic sau hidraulic. Formarea cocsului este cu atît mai accentuată cu cît materia primă are o masă moleculară medie mai mare. Un adaos de 10% abur mărește durata de funcționare. La reactoarele corect construite și corect conduse se poate ajunge la cîteva mii de ore de funcționare între opriri.

La piroliza în reactoare tubulare randamentul, conversia în etilenă și distribuția produșilor depind atît de regimul termic, de presiune, de timpul aparent de contact cît și de natura materiei prime.

În fig. I.26 și I.27 este reprezentată influența presiunii asupra randamentului în etilenă, în cazul folosirii etanului, respectiv a propanului, ca materie primă. Se poate constata că influența presiunii este cu atît mai puțin importantă cu cît masa moleculară a hidrocarburii este mai mare.

Condițiile de reacție și compoziția gazelor brute formate sînt date în tabela I.20. Variația temperaturii, a presiunii și a conversiei în lungul reactorului rezultă din fig. I.28 [48].

Tabela I.20

Date medii privind cracarea la presiuni joase a hidrocarburilor şi fracţiunilor de ţiţei

Regimul tehnologic şi conversia	Etan	Propan	Benzină grea (100—200°C)
Temperatura la ieşirea din cuptor, °C	124—829	781—793	732—763
Presiunea la ieşirea din cuptor, at	0,2—2,1	0,5—0,7	0,9—1,0
Raportul molar vapori de apă: hidrocarburi	0,3—1,0	0,35—0,4	3,5—8,2
Conversia totală, %	58,8—62,2	83 —87,7	—
Creşterea de volum	1,5—1,58	1,72—1,75	—
Produse rezultate, % vol.:			
Hidrogen	31,1—35,6	12,7—13,5	10,5—15,5
Metan	3,6— 9,6	32,4—34	28,3—28,7
Acetilenă	0,2	0,1— 0,2	0,1— 0,6
Etilenă	31 —35,1	25,4—25,7	26,7—32,4
Etan	22,6—26,7	7,9—10,3	3,4— 9,1
Propilenă		8,2— 8,7	11,7—15,1
Propan	} 0,6— 1,9	6,0— 9,7	0,4— 1,1
Butadienă			2,4— 3,2
Butilene	0,2— 0,4	} 0,9— 1,1	3,9— 5,8
n-Butan	—	—	0,2— 0,3
i-Butan	—	—	—
Pentan şi superioare	0,1— 1,3	1,3— 1,9	—
Produse rezultate, % greut:	—	—	—
Butan şi inferioare	—	—	57,5—59,0
Benzină cu p.f. 190°C	—	—	30,5—35,2
Combustibil şi carbon	—	—	7,3—10,5

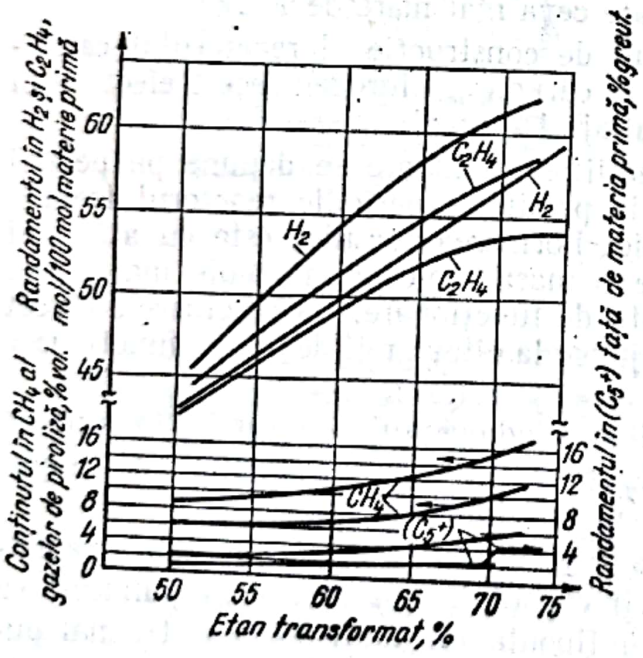


Fig. I.26. Compoziţia produselor de la piroliza etanului, în cuptoare industriale tubulare, la diferite presiuni:

liniile groase — procesul la *p* 0,6 — 0,7 at; liniile subţiri — procesul la *p* 1,9 — 2,0 at.

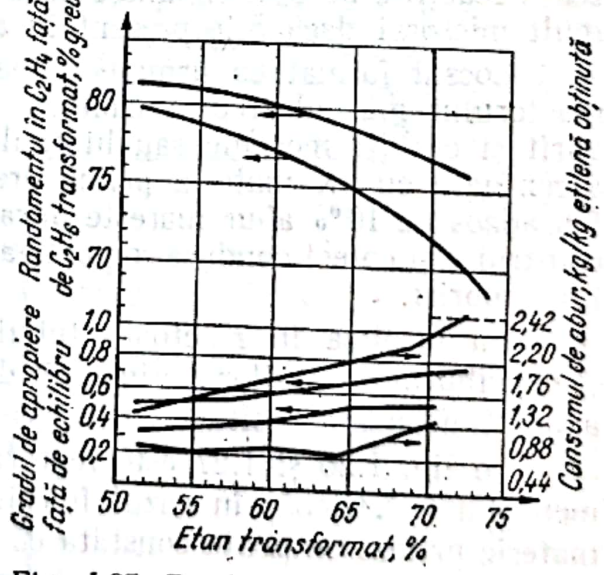


Fig. I.27. Randamentul în etilenă, consumul de abur şi gradul de apropiere de echilibru la piroliza propanului, în cuptoare tubulare industriale la diferite presiuni:

liniile groase — procesul la *p* 0,6 — 0,7 at; liniile subţiri — procesul la *p* 1,9 — 2,0 at.

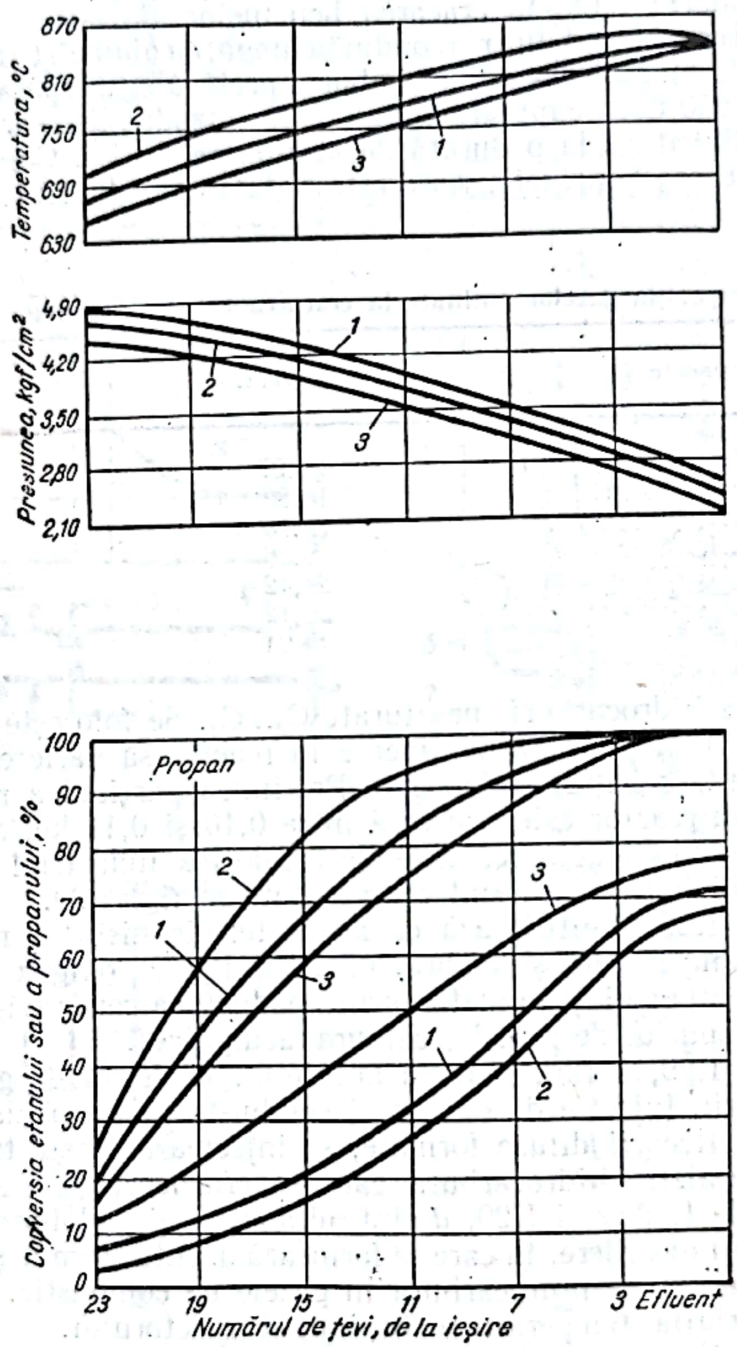


Fig. I.28. Variația unor parametri în lungul reactorului:
1 — toate arzătoarele în funcțiune; *2* — fără arzătoare pe rîndul inferior; *3* — fără arzătoare pe rîndul superior.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia de cracare poate fi condusă şi adiabatic folosind ca agent termic aburul. Rezultatele, puţin favorabile în cazul folosirii etanului şi propanului, sînt foarte bune la cracarea benzinelor.

Reactorul este format dintr-o conductă lungă, cu diametru relativ mare, izolată (v. fig. I.22, *b*). Materia primă şi aburul preîncălzite separat la 670—690°C respectiv 930—950°C în cuptoare tubulare se introduc în reactor, în care are loc cracarea adiabatică, la o durată de staţionare de 1 s. Compoziţia gazelor obţinute la cracarea benzinei uşoare este dată în tabela 1.21. Gazele de cra-

Tabela I.21

Compoziţia gazelor obţinute la cracarea benzinei cu abur [3]

Componente	% greut.	% vol.
H_2	1,27	15,0
CH_4	14,80	28,0
C_2H_4	37,10	31,2
C_2H_6	6,36	5,0
C_3H_6	24,42	13,7
C_3H_8	1,12	0,6
C_{4+}	14,94	6,4

care conţin 75% hidrocarburi nesaturate $C_2...C_4$. Se foloseşte un mare exces de abur, astfel încît temperatura medie în reactor să varieze cît mai puţin cu toată existenţa reacţiei endoterme. Presiunea parţială a materiei prime, la introducere în reactor este cuprinsă între 0,10 şi 0,14 kgf/cm².

Alte tipuri de reactoare, care deşi folosite industrial nu au cunoscut o dezvoltare mai importantă sînt reprezentate în fig. I.29.

Reactorul I.29, *a* utilizează ca agent termic nisip granulat, rezistent la variaţii de temperatură şi la abraziune. Încălzit cu oxigen şi combustibil simultan cu transportul pneumatic prin conducta ascendentă, el cedează hidrocarburii, în spaţiul de reacţie, căldura acumulată.

Reactorul I.29, *b* funcţionează autoterm. Un strat de granule de cocs este fluidizat prin injecţie de oxigen şi combustibil. La o distanţă de circa 0,5 m deasupra flăcării difuze formate, se injectează în stratul de particule fluidizate şi încălzite hidrocarbura care se crachează.

Reactoarele I.29, *c* şi I.29, *d* sînt adiabatice şi endoterme, formate din două spaţii: unul de ardere, în care se formează agentul termic şi altul de reacţie în care se introduce hidrocarbura în gazele de combustie. În fig. I.29, *c* se arată şi variaţia temperaturii în lungul reactorului.

Reactorul I.29, *e* este format din două secţiuni conţinînd o umplutură ceramică, cu rol de acumulator termic. El lucrează după principiul regenerativ cu un ciclu de patru perioade: încălzirea masei ceramice prin combustie — evacuarea produselor — introducerea şi cracarea hidrocarburii peste masa ceramică încălzită — evacuarea produselor. Sensurile de circulaţie în perioada de reacţie şi cea de încălzire sînt inverse.

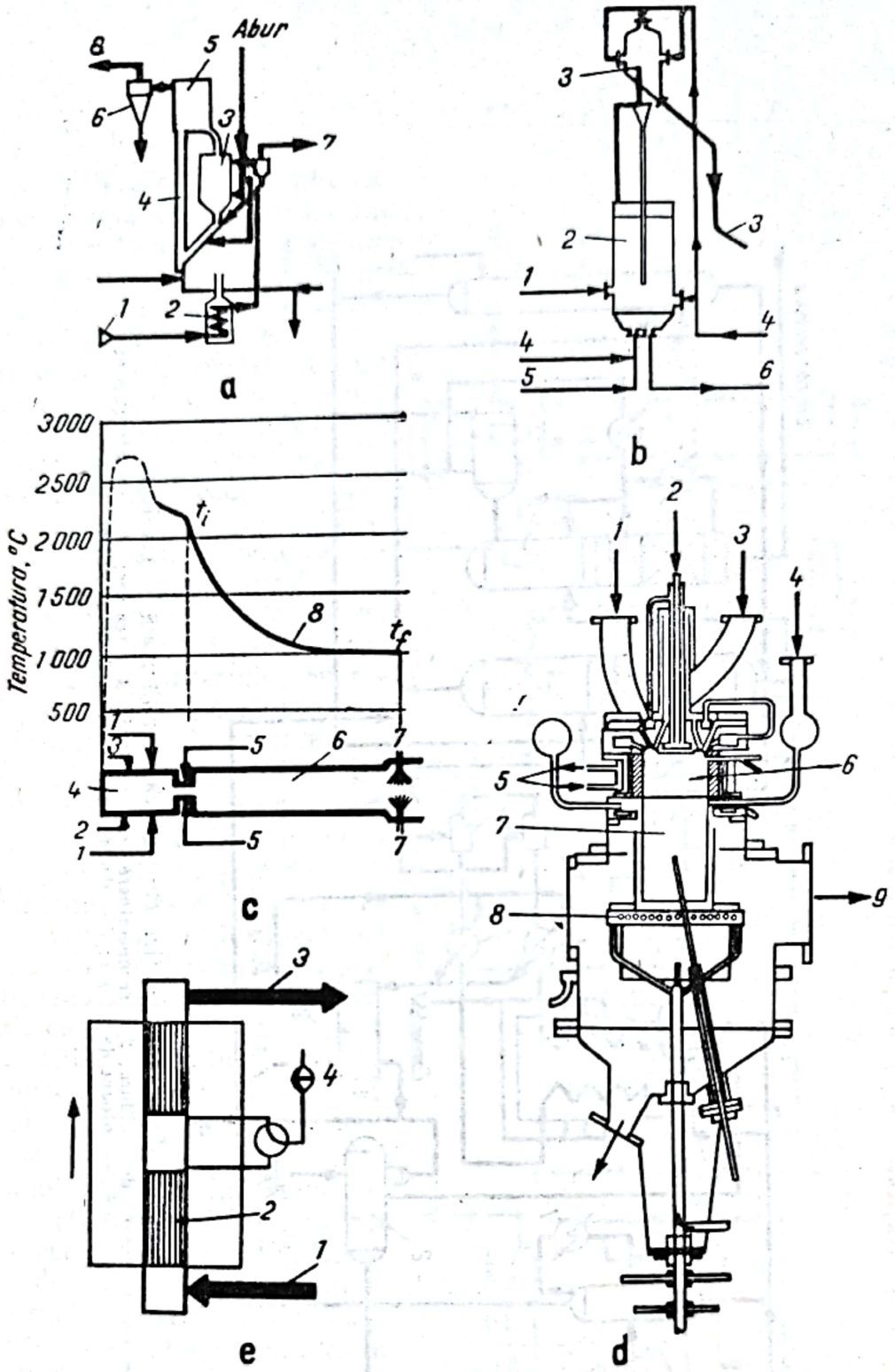


Fig. I.29. Tipuri de reactoare:

a — cu agent termic solid: *1* — intrarea reactantului; *2* — preîncălzitor; *3* — reactor; *4,5* — circulaţia şi regenerarea nisipului; *6* — ciclon; *7* — ieşirea produsului; *8* — la coş; *b* — autoterm în strat fluidizat: *1* — intrarea reactantului; *2* — reactor; *3* — ieşirea produselor de reacţie; *4,5* — intrarea combustibilului şi a oxigenului; *c* — cu agent termic gazos: *1* — intrarea aburului; *2* — intrarea oxigenului; *3* — intrarea hidrogenului; *4* — cameră de ardere; *5* — intrarea hidrocarburi; *6* — reactor; *7* — călire; *8* — variaţia temperaturii în lungul reactorului; *d* — pentru piroliza benzinei grele în curent de agent termic gazos: *1* — intrarea combustibilului; *2* — intrarea aburului; *3* — intrarea oxigenului; *4* — intrarea hidrocarburii; *5* — apă de răcire; *6* — focar; *7* — zonă de reacţie; *8* — serpentină; *9* — ieşirea gazelor; *e* — regenerativ; *1* — intrarea reactantului; *2* — reactor cu umplutură ceramică; *3* — ieşirea produselor de reacţie; *4* — alimentare cu combustibil pentru încălzirea masei ceramice.

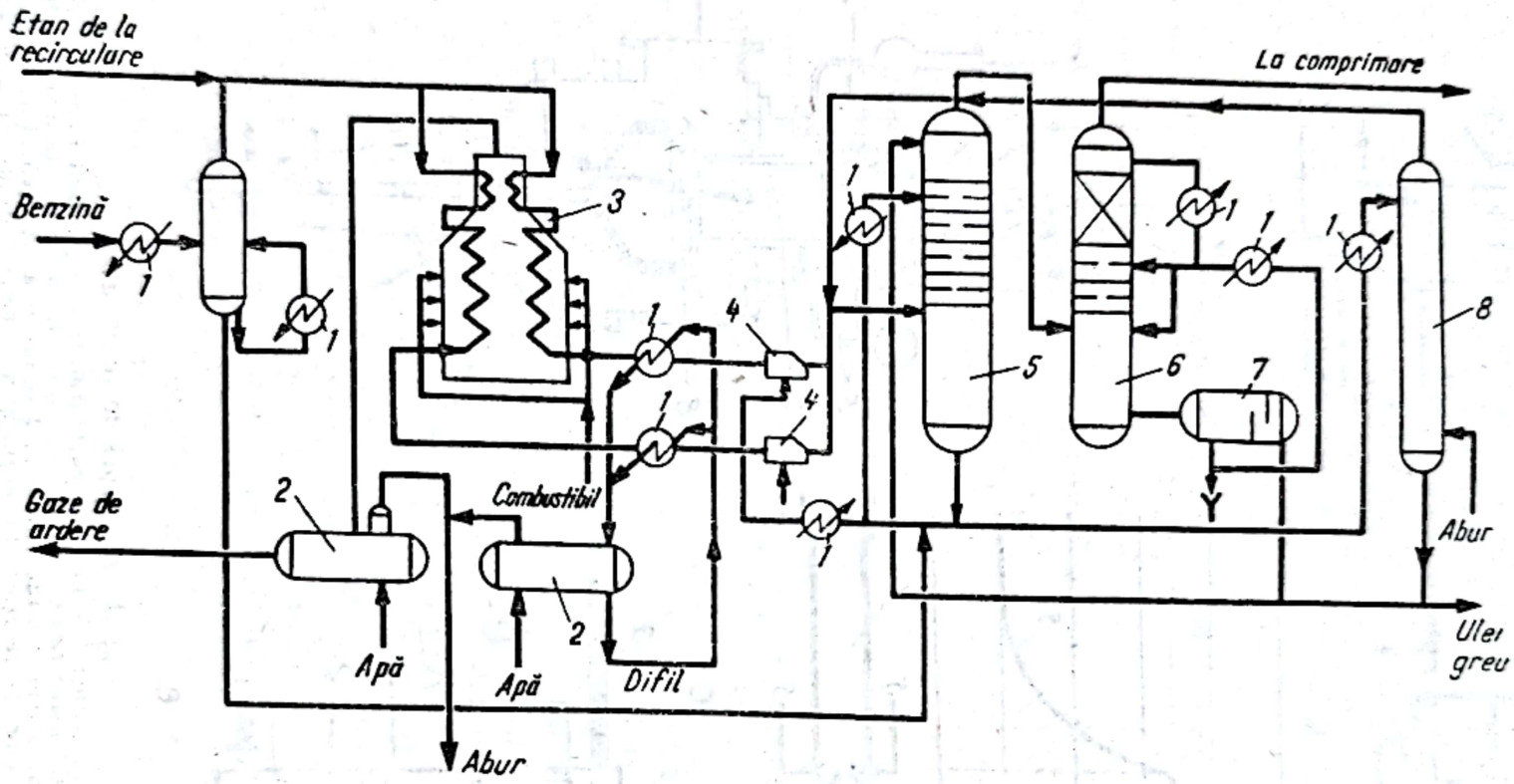


Fig. I.30. Schema instalației de purificare preliminară a gazelor:
1 — schimbătoare de căldură; *2* — recuperatoare de căldură; *3* — reactor; *4* — amestecătoare; *5,6* — coloane de spălare; *7* — decantor; *8* — coloană de desorbție.

Scanned with OKEN Scanner

2) **Purificarea preliminară.** (fig. I.30). Gazele provenite din reactorul de cracare au o entalpie mare, ca urmare a temperaturii de reacţie, şi conţin specii reactive susceptibile de reacţii secundare, nedorite, dacă sînt menţinute un timp mai îndelungat la temperatură înaltă. Pentru întreruperea reacţiei de cracare şi pentru recuperarea căldurii produselor de reacţie acestea sînt răcite cu difil sau ditolil-metan în schimbătoare de căldură tubulare, căldura preluată fiind folosită pentru producerea de abur, utilizat fie ca diluant în reacţia de cracare, fie ca agent termic. Se recuperează şi căldura gazelor de ardere de la cuptorul de cracare.

Răcirea cu difil este urmată de răcirea directă a produselor prin contactare în contracurent în două coloane, prima cu ulei şi a doua cu apă, ajungîndu-se la o temperatură de 95—40°C. Pentru îndepărtarea hidrocarburilor gazoase eventual antrenate sau absorbite în uleiul din prima coloană, acesta se supune unei desorbţii cu abur într-o a treia coloană. Uneori se renunţă la răcirea cu ulei, practicîndu-se numai cea cu apă.

Etanul rezultat din zona de separare a etilenei şi folosit ca reciclu, se crachează separat (fig. I.31); produsele de reacţie se răcesc indirect în recuperatoare alimentate cu apă demineralizată, obţinîndu-se abur de presiune înaltă, după aceea direct cu ulei într-o coloană de contactare în contracurent şi la sfîrşit indirect cu aer.

Cînd se urmăreşte obţinerea concomitentă a etilenei şi acetilenei, produsele de reacţie sînt răcite

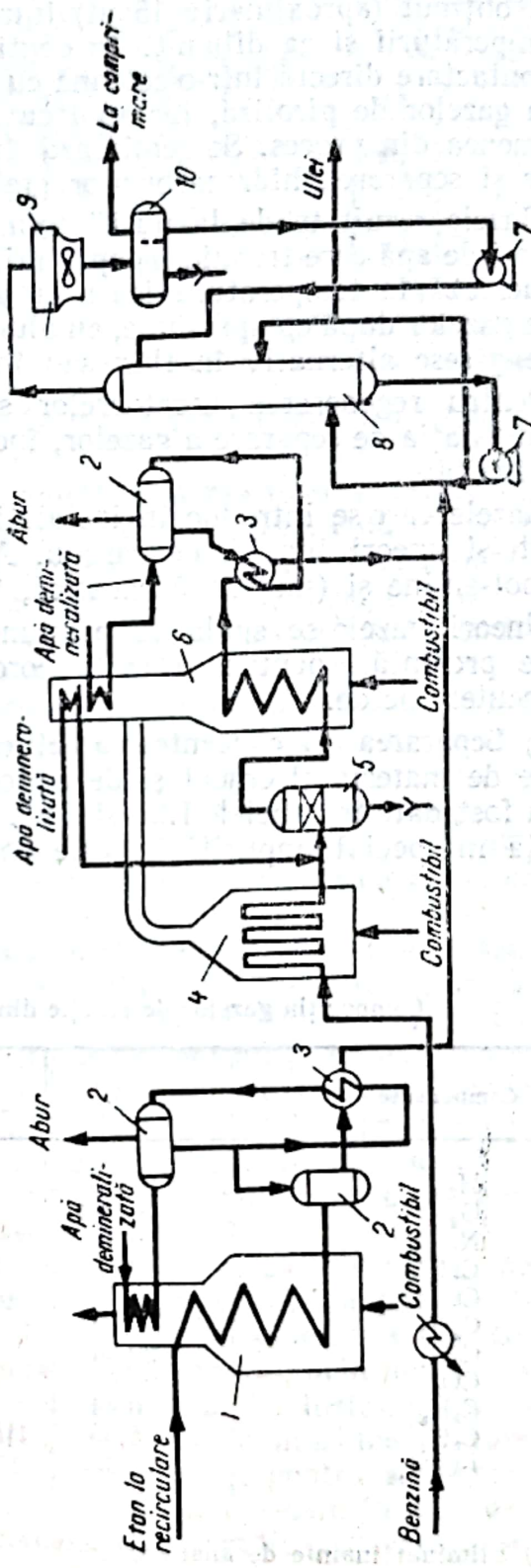


Fig. I.31. Schema instalaţiei de cracare separată a etanului recirculat şi răcirea produselor de reacţie direct cu ulei în răcitoare cu aer: 1 — cuptor şi reactor pentru cracarea etanului recirculat; 2 — vase tampon; 3 — schimbătoare de căldură; 4 — cuptor pentru preîncălzirea benzinei; 5 — amestecător hidrocarburi-abur; 6 — cuptor şi reactor pentru cracarea benzinei; 7 — pompe; 8 — coloană pentru răcirea şi spălarea gazelor de cracare; 9 — răcitor cu aer; 10 — decantor.

brusc prin injectare de ulei şi apoi indirect în recuperatoare de căldură, aburul obţinut (aproximativ 15 at) introducîndu-se în reactor pentru reglarea temperaturii şi ca diluant. În continuare, gazele de reacţie se răcesc prin contactare directă într-o coloană cu o fracţiune aromatică rezultată prin răcirea gazelor de piroliză, iar apoi cu o fracţiune de ulei uşor, rezultată de asemenea din proces. Se realizează în acest fel concomitent cu răcirea gazelor şi separarea hidrocarburilor grele.

Gazele rezultate de la purificarea preliminară sînt de obicei saturate cu vapori de apă care trebuie îndepărtaţi, pentru a se evita blocarea utilajelor care lucrează la temperatură joasă cu gheaţă şi cu hidraţi. Se obişnuieşte uscarea gazelor după compresiune, cu alumină activată conţinută în adsorbere care se găsesc alternativ în flux sau în regenerare.

Pentru regenerarea uscătoarelor se utilizează adesea gaze reziduale de la instalaţia de separare a gazelor, încălzite la circa 200°C cu abur de presiune înaltă.

Gazele care se introduc în instalaţie conţin mici cantităţi de hidrogen sulfurat şi uneori bioxid de carbon. Acestea se îndepărtează prin spălare cu etanol-amine şi (sau) sodă caustică, în general după compresiune.

Uneori gazele se spală la presiune joasă, cu toate dezavantajele pe care le prezintă, pentru a evita coroziunea compresoarelor produsă de componentele acide.

3) **Separarea şi concentrarea etilenei.** Compoziţia gazelor de reacţie depinde de materialul cracat şi de metoda de cracare. Cîteva compoziţii tipice au fost date în tabelele I.20 şi I.21. O compoziţie completă, care pune în evidenţă în special impurităţile este dată şi în tabela I.22.

Tabela I.22

Compoziţia gazelor de reacţie din care se recuperează etilena

Componentele	% vol.	Componentele	% vol.
H_2	22,53	n-C_4H_{10}	lipsă
O_2	0,054	i-C_4H_8 + 1-C_4H_8	0,61
N_2	0,41	Alene	0,34
CH_4	29,63	*trans*-2-C_4H_8	0,110
CO	2,34	*cis*-2-C_4H_8	0,056
C_2H_6	1,83	i-C_5H_{12}	lipsă
C_2H_4	29,24	C_2H_2	1,12
CO_2	1,43	H_2S[1])	0
C_3H_8	0,44	Metil-acetilenă	0,31
C_3H_6	5,39	Hidrocarburi C_5 şi acetilenice C_4	2,45
i-C_5H_{12}	urme	Total	99,85

1) Eliminat înainte de analiză.

Principalele metode folosite pentru separare includ distilarea fracționată cuplată cu operații de adsorbție-desorbție sau absorbție-desorbție.

Schema de separare cea mai răspîndită pentru separarea olefinelor o constituie distilarea la temperatură joasă, prin utilizarea unor coloane legate în serie. În fig. I.32 este reprezentată schema unei astfel de instalații.

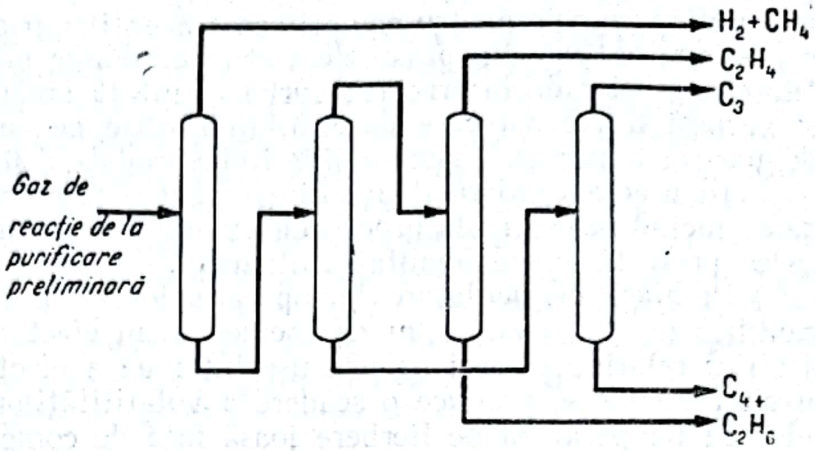


Fig. I.32. Schema de principiu a fracționării gazelor de cracare.

Amestecul, parțial lichefiat, se introduce în prima coloană de distilare, din care se separă hidrogenul și metanul ca distilat. Reziduul format din etilenă și compuși cu temperaturi de fierbere mai înalte, se separă într-o a doua coloană într-un distilat de etilenă-etan și un reziduu care conține propilenă, propan și hidrocarburi mai grele. Etilena se separă de etan în cea de a treia coloană, iar în cea de a patra se separă un amestec de propilenă și propan ca distilat, lăsînd componentele C_4 și cele cu temperaturi de fierbere mai înalte ca reziduu.

Distilarea trebuie efectuată la temperatură joasă din cauza temperaturilor critice joase ale metanului și hidrocarburilor C_2. Coloanele pentru separarea hidrocarburilor C_3 și mai grele pot funcționa în mod obișnuit cu condensatoare de reflux răcite cu apă și fierbătoare încălzite cu abur, cu condiția ca presiunea să fie suficientă.

Coloanele în care componentele distilatului sînt etilena sau etanul sau un amestec de etilenă cu etan, necesită condensatoare cu reflux răcite la temperaturi joase, oricare ar fi presiunile la care funcționează. În general se aleg astfel de condiții încît agenții frigorifici obișnuiți, cum ar fi amoniacul, propanul sau propilena să fie adecvați pentru a se menține temperaturile de condensare necesare, în intervalul de la 0 la —40°C. În unele instalații sînt însă necesare temperaturi mai joase, care se obțin cu cicluri de răcire secundară, cu etilenă. Prima coloană a seriei, denumită demetanizor, necesită totdeauna răcire la o temperatură joasă.

Intervalul de temperatură în care condensează dintr-un amestec de gaze un component dat sau un amestec de componente, se poate ridica prin mărirea presiunii. În același mod, temperaturile superioare ale coloanelor de distilare se pot deplasa spre temperaturi mai înalte, prin mărirea presiunii de funcționare. Deoarece produsul se alimentează în instalația de separare a gazelor sub forma unui gaz de presiune joasă, o presiune de funcționare mai înaltă duce la cheltuieli mari de compresiune, pentru comprimarea gazului introdus. Pe de altă parte, presiunile de funcționare înalte duc la temperaturi mai înalte în coloane și creează deci condiții în care se consumă

mai puţină energie pentru comprimarea agenţilor frigorifici. Se poate calcula o presiune optimă din punct de vedere economic pentru separarea prin distilare a gazelor de la cracare; curba rezultată are un minim destul de clar şi variază într-o oarecare măsură, în funcţie de compoziţia amestecului şi de puritatea necesară pentru diferitele produse [50].

În practică există două soluţii pentru problema presiunii de funcţionare, ducînd respectiv la procedeele cu presiune joasă sau înaltă. Ambele procedee prezintă unele avantaje intrinseci.

În afară de deplasarea temperaturilor de fierbere ale componentelor, modificările de presiune au de asemenea un efect apreciabil asupra volatilităţilor relative şi deci asupra uşurinţei de a efectua separarea dorită. La presiuni înalte se produce o scădere a volatilităţilor relative ale componentelor cu temperatură de fierbere joasă faţă de componentele cu temperatură de fierbere mai înaltă. Coloanele de fracţionare care funcţionează la presiuni înalte şi deci la temperaturi relativ înalte necesită astfel un raport de reflux mai mare şi un număr mai mare de talere decît cele necesare pentru efectuarea aceloraşi funcţiuni la temperaturi şi la presiuni mai joase. În consecinţă, deşi condensatoarele cu reflux pentru coloanele cu presiune joasă necesită o răcire la temperaturi mai joase şi deci mai costisitoare decît ale condensatoarelor pentru coloanele corespunzătoare cu presiune înaltă, cantitatea de frig este în general mai mică, din cauza rapoartelor de reflux mici. Acest efect este accentuat de faptul că la presiuni care se apropie de presiunea critică, densităţile lichidului şi ale vaporilor de pe talerele de distilare se apropie, ducînd la o scădere a eficienţei talerelor.

În sfîrşit, reducerea volatilităţilor relative ale componentelor cu temperaturi de fierbere mai joase, produsă o dată cu creşterea presiunii, reduce selectivitatea condensării parţiale. Astfel, dacă se urmăreşte lichefierea de exemplu a 25% din etilena dintr-un amestec sub o presiune de funcţionare de 30 at, temperatura necesară va fi mai puţin joasă decît cea necesară pentru a se obţine acelaşi rezultat sub 10 at.

Pe de altă parte cantitatea de metan condensat, împreună cu etilena va fi mai mare la presiune mai înaltă, deoarece această cantitate de metan va trebui reevaporată la o temperatură mai înaltă, ceea ce înseamnă că se va cheltui o cantitate suplimentară de frig pentru condensarea metanului care nu se poate recupera.

Distilarea la presiuni şi la temperaturi joase. Această instalaţie utilizează la maximum volatilităţile relative mari, lucrînd la temperaturi mult sub —100°C, şi prezintă avantajul de a da un randament mare în etilenă şi un produs foarte pur. Consumul mai mare de energie necesar pentru acţionarea compresoarelor de răcire este mult compensat de scăderea energiei pentru comprimarea gazului ce intră în instalaţie, care trebuie adus la o presiune de numai 8—10 at. Pe de altă parte, implică un sistem complex de schimbătoare de căldură şi construirea instalaţiei din oţel inoxidabil sau din materiale neferoase.

Gazul de cracare se comprimă la 10 at [50] în compresoare alternative cu două etaje, se usucă cu alumină activată şi apoi se răceşte într-o serie de condensatoare parţiale la circa —110°C. În aceste condiţii, circa 96% din

etilenă condensează. Faza lichidă se separă apoi de gazele reziduale şi se trimite la o coloană de demetanizare care funcţionează la 7 at şi care este prevăzută cu un condensator cu reflux răcit cu metan lichid la circa —140°C. Coloanele care urmează, funcţionează la 4 at şi sînt răcite cu etilenă care se evaporă la aceeaşi presiune. Agentul frigorific pentru principalul separator al etilenei de etan este etilena lichidă care se evaporă la o presiune atmosferică. Coloana propriu-zisă funcţionează la o presiune puţin peste 1 at. Coloana care produce un amestec de propan-propilenă se răceşte prin evaporarea propanului lichid luat dintr-un ciclu închis, propanul recondensîndu-se în refierbătorul coloanei de demetanizare. În această instalaţie nu se produce propilenă pură, iar coloana finală C_4/C_5 funcţionează integral la o temperatură superioară temperaturii ambiante. Condensatorul cu reflux se menţine la +60°C cu apă de răcire normală.

Instalaţia frigorifică constă dintr-o cascadă cu trei etaje, care utilizează amoniacul ca agent frigorific pentru primul etaj, etilenă pentru cel de al doilea şi metan pentru cel de al treilea etaj. Ciclurile de etilenă şi de metan sînt împărţite în două, parte fiind utilizate ca agenţi frigorifici care fierb la nivelele dorite.

O variantă a procedeului o constituie amplasarea coloanei de deetanizare (circa 40 talere teoretice), înaintea zonei de temperaturi joase. Astfel, componentele cu temperatură de fierbere înaltă, care produc dificultăţi la reevaporare nu ajung în zona de temperaturi joase. Fluxul de gaze din care s-au îndepărtat toate hidrocarburile mai grele decît C_2 este uscat pînă la un punct de rouă suficient de jos, pentru a preveni formarea gheţei în zona de temperatură joasă (fig. I.33) [51].

La intrarea gazelor de alimentare în instalaţie, hidrocarburile mai grele (în special butadiena şi dienele superioare care se supun polimerizării) se condensează în răcitoarele intermediare ale compresorului. Bioxidul de carbon şi compuşii cu sulf se elimină într-o coloană prin spălare cu sodă caustică, iar apoi gazele brute se comprimă la aproximativ 28 at în ultima treaptă de compresiune şi se răcesc la aproximativ 0°C prin schimb de căldură cu produsele reci, în răcitoarele preliminare. Aici are loc condensarea continuă a fracţiunilor mai grele şi a apei. După separarea apei, produsele condensate din sistemul de răcire prealabilă trec într-o coloană de depropanizare care funcţionează la o presiune intermediară şi se răceşte cu propilenă la o temperatură de aproximativ —20°C.

Fracţiunile C_4 şi superioare constituie produsul de fund, iar cele C_3 şi hidrocarburile mai uşoare se evacuează ca produse de vîrf şi se recirculă în fluxul de gaze brute.

Gazele brute uscate cu alumină activată şi parţial condensate într-un condensator cu reflux de propilenă ca agent frigorific trec la o coloană de deetanizare în care se obţine ca produs de bază fracţiunea C_3 şi ca produs de vîrf toate hidrocarburile C_2. Urmele de apă sînt eliminate din acest flux de produs de vîrf, într-un uscător suplimentar.

Fracţiunea C_3 ajunge într-o a doua coloană de depropanizare şi se separă aici într-o fracţiune mai grea care se trimite la o coloană de debutanizare

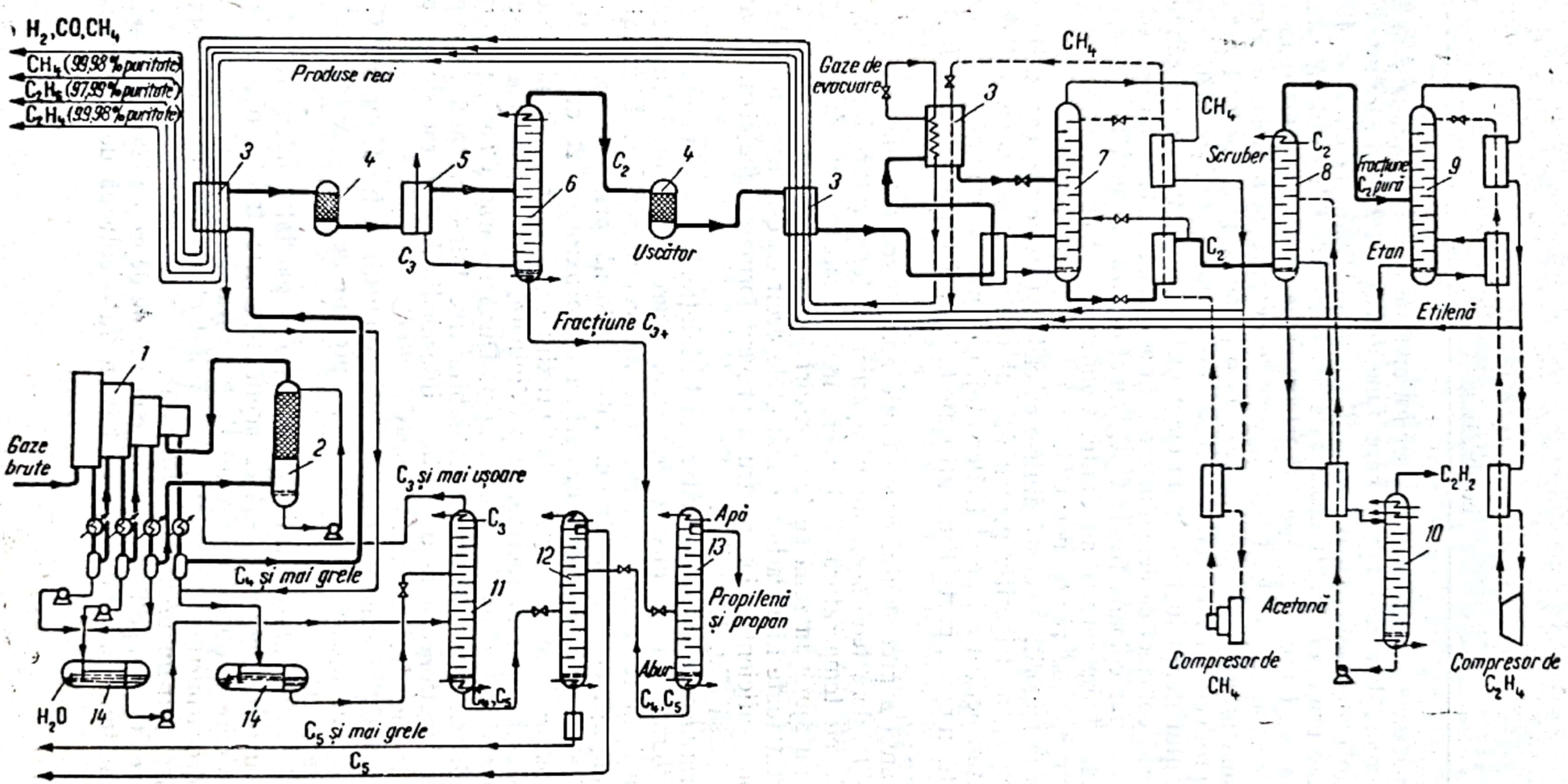


Fig. I.33. Schema tehnologică a separării etilenei și propilenei la temperatură foarte joasă:

1 — compresor; *2* — coloană de absorbție; *3* — prerăcitoare; *4* — uscătoare; *5* — condensator cu reflux; *6* — coloană de deetanizare; *7* — coloană de demetanizare; *8* — coloană de absorbție pentru acetilene; *9* — coloană de fracționare; *10* — coloană de desorbție a acetonei; *11* — coloană de depropanizare primară; *12* — coloană de debutanizare; *13* — coloană de depropanizare secundară; *14* — separatoare de apă.

Scanned with OKEN Scanner

și un produs de vîrf care conține fracțiunea propan-propilenă. Dacă este necesar, acest flux poate fi separat într-o coloană de fracționare în propilenă și propan de înaltă puritate.

Gazele intră apoi în zona de temperatură joasă a instalației unde sînt răcite întîi prin schimb de căldură cu produsele reci, iar apoi în recuperatorul coloanei de demetanizare și la sfîrșit în răcitorul de reflux (cu metan) la —110°C.

În această fază, toate hidrocarburile C_2 se condensează și se introduc în coloana de demetanizare care funcționează la o presiune suficient de joasă (circa 2 at); reîncălzirea se efectuează prin intermediul gazelor brute. Răcirea necesară în răcitorul cu reflux se realizează prin detenta amestecului lichid C_2 (etilenă, etan și acetilenă), care se produce la baza coloanei de demetanizare. Ciclul de răcire cu metan completează cantitatea de frigorii necesare la răcitorul cu reflux.

Pentru o puritate de 98—99%, suficientă în cazul producerii etilenoxidului, separarea etilenei de etan nu prezintă dificultăți deosebite. Volatilitatea relativă a etilenei față de etan este suficientă pentru a permite efectuarea acestei separări cu raporturi de reflux moderate și cu un număr acceptabil de talere într-o singură coloană. Raportul de reflux efectiv și numărul de talere depind bine înțeles de presiunea de funcționare și de proporția de etan în gazul introdus.

Într-o instalație de presiune joasă, în care se tratează un amestec cu o proporție etilenă: etan de circa 1,2, s-a constatat că o coloană cu 50 de talere, funcționînd la 1,5 at, cu un raport de reflux de circa 3 este adecvată. La presiuni de funcționare mai înalte, raportul de reflux trebuie să se mărească.

Sistemul etilenă-etan are caracteristici defavorabile la concentrații mari în etilenă, ceea ce face dificilă producerea etilenei de 99,9%.

Volatilitatea relativă a etilenei față de etan scade simțitor pe măsură ce crește concentrația de etilenă (fig. I.34) [52]. Dacă hidrogenul, metanul și acetilena nu sînt prezente, separarea se

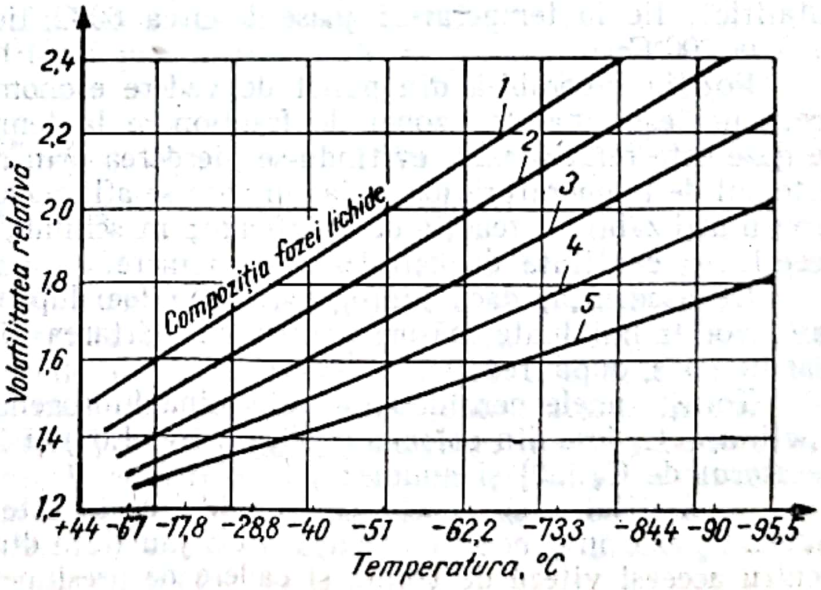


Fig. I.34. Volatilitatea relativă a sistemului etilenă-etan în funcție de temperatură, în % mol:
1 — compoziția fazei lichide 0% etilenă; 2 — 20% etilenă; 3 — 50% etilenă; 4 — 80% etilenă; 5 — 100% etilenă.

poate realiza totuşi într-o singură coloană, mărind numărul de talere cu circa 50%.

Distilarea la presiuni înalte. Coloana de demetanizare funcţionează la 30—40 at, utilizînd răcire în cascadă cu etilenă şi amoniac sau propan-propilenă. Are circa 20 talere, cu o temperatură a refluxului de —90 ...—98°C. Coloanele următoare pot funcţiona astfel la presiuni ceva mai joase; coloana de deetanizare lucrează la 27,3 at, are 30—40 talere, raport de reflux 10; coloana de etan-etilenă lucrează la 20,3 at, are 60 talere şi un raport de reflux de 4—5.

Majoritatea utilajelor se pot construi din oţel, avînd o rezistenţă suficientă la temperaturi sub 0°C, fiind necesar a se construi din oţel cu nichel sau oţel inoxidabil numai coloana de demetanizare şi cîteva părţi secundare. Energia necesară pentru agenţii frigorifici este mai mică decît în cazul precedent, însă energia necesară pentru comprimarea gazului introdus este mai mare [50].

De asemenea, pierderea de etilenă în gazele reziduale are tendinţa să fie mare, ceea ce necesită luarea unor măsuri speciale.

Alte metode de separare sînt depăşite ca nivel tehnic (absorbţia) sau nu s-au răspîndit industrial (hipersorbţia).

4) **Purificarea finală.** Necesităţile impuse de procesele de polimerizare liniară a etilenei, cum şi de alte reacţii catalitice în care etilena intervine ca reactant au dus la o tehnică perfecţionată a îndepărtării impurităţilor nocive, pînă la valori de ordinul părţilor pe milion.

Acetilenele. Prezenţa acetilenei în etilenă influenţează negativ nu numai procesul de polimerizare ci şi separarea etilenei de etan, din cauza formării unor amestecuri azeotrope. Conţinutul în acetilene al gazelor brute este cuprins între 0,1 şi 2% vol. Eliminarea se realizează prin hidrogenare catalitică, fie la temperaturi joase de circa 60°C, fie la temperaturi înalte, pînă la 200°C.

Poziţia favorabilă din punct de vedere economic pentru îndepărtarea acetilenei este înaintea zonei de fracţionare la temperatură joasă. Fluxul de gaze este relativ cald, evitîndu-se pierderea prin răcire pe care o implică sistemul de temperatură joasă, iar în gaze se află o cantitate suficientă de hidrogen utilizabil în reacţia de purificare; în schimb, volumul mare de gaze necesită o cantitate de catalizator mai mare.

De asemenea, dacă hidrogenarea are loc după coloana de demetanizare, vor trebui luate măsuri pentru îndepărtarea hidrogenului rezidual rămas în gaze după reacţie.

Totuşi, unele considerente determină hidrogenarea acetilenei după ce fracţiunea C_2 iese din coloana C_2/C_3 (v. fig. I.33) şi înainte de a intra la separatorul de C_3 [50] şi anume:

— cantitatea de gaze care trebuie tratată este mult mai mică; fracţiunea C_2 este în general mai mică decît jumătate din debitul total de gaze; pentru aceeaşi viteză de volum şi cădere de presiune, fracţiunea C_2 necesită deci reactoare mult mai mici;

— concentraţia acetilenei în fracţiunea C_2 este mult mai mare decît în gazul iniţial; aceasta uşurează îndepărtarea acetilenei prin hidrogenare;

— toate impurităţile prezente în amestecul iniţial de gaze, care ar putea otrăvi catalizatorul de hidrogenare sînt îndepărtate în momentul în care gazele au trecut prin fazele anterioare la temperaturi joase;

— faptul că hidrogenul trebuie adăugat de la o sursă exterioară, uşurează controlul procesului; dacă hidrogenul este prezent în gazele care trebuie tratate, singurul mijloc posibil de reglare a procesului este prin temperatura din reactor; dacă gazele care se tratează sînt iniţial lipsite de hidrogen, cantitatea de hidrogen introdusă în reactor poate fi variată astfel încît să se obţină rezultate optime;

— prezenţa unor cantităţi relativ mari de hidrogen în gazele care se tratează poate duce uşor la o pierdere apreciabilă de etilenă, prin transformarea acesteia în etan.

Catalizatorii potriviţi pentru hidrogenarea selectivă a compuşilor acetilenei în gazele de cracare conţin elemente din grupele VI şi VIII ale sistemului periodic: sulfură de molibden pe alumină activată, molibdat de cobalt [53], derivaţi de nichel [54] şi nichel-cobalt-crom [55].

Conversia creşte, în general, cu creşterea presiunii parţiale a hidrogenului şi cu timpul de contact şi scade cu creşterea presiunii parţiale a metanului şi a hidrocarburilor mai grele şi cu conţinutul în sulf [56]. Selectivitatea creşte cu scăderea presiunii parţiale a hidrogenului şi etilenei şi cu scurtarea timpului de contact cum şi cu creşterea conţinutului în sulf al gazului [57].

Catalizatorii de paladiu şi de paladiu promotat sînt întrebuinţaţi pentru hidrogenarea cantităţilor mici de acetilenă prezente în fluxurile de olefine purificate. Aceşti catalizatori sînt sensibili la otrăvirea cu sulf şi de aceea, din gazul de alimentare trebuie îndepărtaţi compuşii cu sulf înainte de hidrogenare, prin spălarea alcalină a gazelor de piroliză.

Hidrogenarea acetilenei şi a metil-acetilenei poate fi reprezentată prin reacţiile următoare:

$$C_2H_2+H_2 \rightleftarrows C_2H_4 \qquad C_3H_4+H_2 \rightleftarrows C_3H_6$$

$$C_2H_2+2H_2 \rightleftarrows C_2H_6 \qquad C_3H_4+2H_2 \rightleftarrows C_3H_8$$

Căldurile de reacţie şi constantele de echilibru pentru primele două reacţii în intervalul 300—1 000°K sînt date în tabela I.23. Mecanismul şi cinetica reacţiilor sînt tratate în detaliu în literatura de specialitate [58].

Instalaţiile industriale de hidrogenare selectivă a acetilenei constau de obicei din două sau trei reactoare conţinînd catalizatorul în strat fix. Două reactoare, lucrînd în paralel sînt în funcţiune, în timp ce al treilea este trecut la regenerare. Reactoarele cele mai des folosite în proces sînt vase cilindrice care conţin catalizatorul în strat fix cu o înălţime de maximum 3 m. Raportul înălţime: diametru este de circa 1 : 1,27. În unele cazuri s-au folosit reactoare tubulare.

Gazul curge de obicei de sus în jos prin catalizator şi nu este răcit în timpul reacţiei. Regenerarea, care este necesară pentru îndepărtarea răşinilor formate şi depuse pe catalizator, se efectuează prin tratare cu abur

Tabela I.23

Căldurile de reacţie şi constantele de echilibru pentru hidrogenarea acetilenei la etilenă şi etan

Temperatura		Căldura de reacţie ΔH, cal/mol		$K=\frac{[C_2H_4]}{[C_2H_2)][H_2]}$	$K=\frac{[C_2H_6]}{[C_2H_2][H_2]}$
°K	°C	$C_2H_2+H_2\rightarrow C_2H_4$	$C_2H_2+2H_2\rightarrow C_2H_6$		
300	27	—41,711	—74,451	$3,37 \cdot 10^{24}$	$1,19 \cdot 10^{42}$
400	127	—42,368	—75,553	$7,63 \cdot 10^{16}$	$2,65 \cdot 10^{23}$
500	227	—42,911	—76,485	$1,65 \cdot 10^{12}$	$1,31 \cdot 10^{20}$
600	327	—43,311	—77,211	$1,19 \cdot 10^{9}$	$3,31 \cdot 10^{14}$
700	427	—43,645	—77,787	$6,50 \cdot 10^{6}$	$3,10 \cdot 10^{10}$
800	527	—43,676	—78,157	$1,28 \cdot 10^{5}$	$2,82 \cdot 10^{7}$
900	627	—44,014	—78,432	$5,88 \cdot 10^{3}$	$1,17 \cdot 10^{5}$
1 000	727	—44,099	—78,584	$2,23 \cdot 10^{2}$	$1,146 \cdot 10^{3}$

supraîncălzit care curge de jos în sus prin stratul de catalizator. Trebuie prevăzută adăugarea de abur la gazul de intrare pentru controlul selectivităţii şi pentru îndepărtarea particulelor de material.

Condiţiile de lucru depind de tipul de gaz şi de catalizatorul folosit. Cu catalizatori de nichel se lucrează la presiuni de peste 3,5 at, la temperaturi de la 90 la 350°C şi în prezenţa compuşilor cu sulf [54]. În aceste condiţii, concentraţia acetilenei în gazele de cracare poate fi micşorată la mai puţin de 100 p.p.m., în timp ce numai o cantitate relativ mică de etilenă este hidrogenată simultan. Catalizatorul necesită o regenerare periodică cu abur; după mai multe cicluri este necesară resulfurarea catalizatorului.

Catalizatorul de molibdat de cobalt este întrebuinţat pentru îndepărtarea compuşilor acetilenei din gazele de cracare, de obicei după îndepărtarea aromaticelor şi a gazelor acide. Condiţii de lucru industriale tipice implică presiuni de la 5 at la peste 16 at, temperaturi de 180 la 320°C şi viteze de volum de circa 500 la 1 000 vol/vol. h [57].

Pentru îmbunătăţirea selectivităţii şi reducerea vitezei de formare de polimer în timpul reacţiei, în gazul de intrare se adaugă abur. Activitatea catalizatorului scade treptat pe măsură ce se depun polimeri şi eventual catalizatorul trebuie regenerat. Pierderea activităţii poate fi compensată prin efectuarea operaţiei la temperaturi mai înalte. Catalizatorul este oarecum sensibil la prezenţa de mici cantităţi de compuşi cu sulf în gaz. Acest efect poate fi de asemenea contracarat prin ridicarea temperaturii de lucru. Catalizatorul dezactivat este regenerat, de obicei după 4—6 săptămîni de lucru, prin tratare cu abur sau cu amestec de abur şi aer şi reducerea ulterioară cu hidrogen la 400—450°C. Concentraţiile compuşilor acetilenei pot fi micşorate de la 1—2% la mai puţin de 10 p.p.m., cu mici pierderi de olefine.

Un catalizator de dată recentă, foarte selectiv conţine nichel-cobalt-crom. Constituenţii activi sînt depuşi de obicei pe granule cilindrice sau sferice dintr-un material refractar, de exemplu alumină-silice. Aceşti catalizatori nu formează polimeri în cantităţi prea mari şi sînt suficient de selec-

tivi pentru a reduce acetilena la mai puţin de 10 p.p.m., cu pierderea de etilenă sub 1%. În aceste condiţii se hidrogenează o parte importantă din butadienele prezente; de aceea, dacă butadiena este un produs dorit, ea trebuie îndepărtată înainte de hidrogenare [59].

Selectivitatea catalizatorului pare a fi mai puţin influenţată de variaţii mari în compoziţia gazului, de presiunile parţiale ale hidrogenului şi etilenei şi de timpul de contact. De asemenea, activitatea catalizatorului nu este mult micşorată de prezenţa sulfului în concentraţii de 0,05—0,1 g/m³.

Activitatea catalizatorilor de hidrogenare a acetilenei creşte cu presiunea parţială, cu timpul de contact şi cu temperatura hidrogenului. Primii doi factori fiind mai mult sau mai puţin ficşi într-o situaţie dată, conţinutul în acetilenă poate fi reglat prin varierea temperaturii, care necesită o creştere treptată, pe măsură ce catalizatorul se impurifică. În mod normal, o creştere a activităţii catalizatorului este în general însoţită de o scădere a selectivităţii. La unii catalizatori s-a constatat că prezenţa sau numai adăugarea unei cantităţi infime de sulf în gaze are un efect avantajos. Tot aşa, vaporii de apă pot favoriza selectivitatea în detrimentul activităţii. Totuşi, în cele mai multe cazuri folosirea lor se evită pentru cauze inerente procedeului (v. p. 52).

Regenerarea catalizatorului este necesară, din cauza descreşterii activităţii şi a creşterii scăderii de presiune prin stratul de catalizator. Pentru evacuarea depozitelor acumulate de polimer se foloseşte abur supraîncălzit şi se efectuează reducerea cu ajutorul unui flux de gaze care conţin hidrogen.

Se pare că viteza de formare de polimeri este deosebit de mică, permiţînd perioade mai lungi de lucru între regenerări (3—6 luni) decît sînt posibile cu catalizatorul de molibdat de cobalt. Catalizatorul poate fi folosit într-un interval foarte mare de presiuni, de temperaturi şi de viteze de volum, depinzînd de compoziţia gazului care trebuie tratat. Pentru instalaţii industriale sînt caracteristice presiuni de peste 3,5 at, temperaturi de intrare de 120—200°C şi viteze de volum de 1 000 la 3 000 vol/vol. h.

Condiţii de lucru tipice pentru îndepărtarea acetilenei din gazele de cracare sînt date în tabelele I.24, I.25 [56] şi I.26 [59].

După cum s-a mai arătat, catalizatorii de paladiu şi paladiu promotat sînt folosiţi la îndepărtarea cantităţilor relativ mici de acetilenă din fluxuri de olefine purificate, folosind o sursă exterioară de hidrogen [50]. Avantajul principal al îndepărtării acetilenei din fluxuri purificate îl constituie dimensiunea mai mică a instalaţiei spre deosebire de costul considerabil mai mare al catalizatorului. De asemenea, butadiena nu este hidrogenată în timpul reacţiei şi deci, poate fi recuperată din curentul de gaze. Catalizatorii sînt eficace la presiuni de 7—10 at, temperaturi 60—120°C şi viteze de volum de 1 000—3 000 vol/vol.h. În gazul de intrare trebuie adăugat un exces de hidrogen echivalent la de două pînă la patru ori cantitatea stoechiometric necesară pentru hidrogenarea compuşilor acetilenei pierzîndu-se o cantitate de olefină în urma acestei reacţii. Condiţii tipice de lucru cu acest tip de catalizator au fost prezentate în tabela I.26.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1.24

Condiţii tipice de lucru pentru hidrogenarea selectivă a acetilenei din gazele de cracare cu catalizatori de nichel-crom

Parametrul	A	B	C
Temperatura de intrare, °C	180—260	180—260	160—260
Temperatura de ieşire, °C	180—260	180—260	160—260
Presiunea, at	5—6	10	20
Viteza de volum, vol/vol . h	750	600	460
Compoziţia gazului de intrare, % mol:			
— olefine	36,0	21,2	41,5
— hidrogen	24,0	21,2	11,3
— acetilenă	0,4	0,4	0,14
Acetilenă la ieşire, p.p.m.	50	50	50

Tabela 1.25

Condiţii tipice de lucru pentru hidrogenarea selectivă a acetilenei din gazele de cracare cu catalizatori de nichel-cobalt-crom

Parametrul	A	B	C
Temperatura de intrare, °C	140	170	190
Presiunea, at	1,2	1	1,5
Viteza de volum, vol/vol . h	1 050	1 500	1 500
Compoziţia gazului de intrare, % mol:			
— etilenă	30	31	23
— propilenă	12	1	11
— hidrogen	14	30	14
— acetilenă	1,0	0,4	0,3
— sulf, p.p.m.	16—32	6—8	6—8
Acetilenă la ieşire, p.p.m.	10	10	10

Tabela 1.26

Condiţii tipice de hidrogenare selectivă a acetilenei din gazele de cracare cu catalizator de metale rare

Parametrul	Flux purificat de gaze
Temperatura, °C	65,6—121
Presiunea, kgf/cm²	10,5
Viteza de volum, h^{-1}	1 000—3 000
Acetilenă în gazele de intrare, p.p.m.	3 000
Acetilenă în gazele de ieşire, p.p.m.	10

Scanned with OKEN Scanner

Îndepărtarea acetilenei se poate realiza şi prin absorbţie în acetonă rece (v. fig. I.33); coloana de spălare este amplasată înaintea coloanei de fracţionare etan-etilenă, deoarece separarea etilenei de etan este uşurată de absenţa acetilenei, care se acumulează în partea de mijloc a coloanei. Selectivitatea bună a acetonei faţă de acetilenă limitează pierderile de etilenă sub 1%. Acetilena este desorbită prin refluxarea acetonei la fierbere, condensatorul de reflux lucrînd la —40°C, astfel încît să se realizeze o pierdere minimă în acetonă.

Pentru a evita contaminarea etilenei cu acetonă, vîrful coloanei de absorbţie este răcit cu reflux de etilenă, ceea ce provoacă condensarea urmelor de acetonă care ar tinde să se evacueze o dată cu etilena; conţinutul final în acetonă şi etilenă este de sub 5 p.p.m., suficient de mare încă pentru unele polimerizări liniare.

Apa. Îndepărtarea apei este impusă nu numai de condiţiile de puritate ale etilenei ci şi pentru a preveni blocarea instalaţiei care funcţionează la temperatură joasă prin îngheţare şi formare de hidraţi. Sistemul de uscare este amplasat între sistemul de îndepărtare a gazelor acide şi zona de temperatură joasă a instalaţiei. Curentul de alimentare al uscătoarelor este întîi răcit pînă la cîteva grade peste temperatura de formare a hidraţilor, astfel încît să se condenseze cît mai multă apă înainte de a intra în uscătoare.

În instalaţiile de uscare a etilenei predomină tipul prin adsorbţie, folosind un material de uscare granular solid, alumină sau site moleculare. În unele cazuri poate fi folosită o combinaţie de două sisteme: spălare cu glicol urmată de adsorbţie.

În practică, cînd se foloseşte metoda de uscare prin adsorbţie obişnuită se întrebuinţează trei adsorbere, două din ele lucrează în serie, în timp ce al treilea este trecut la regenerare. Al doilea adsorber (de protecţie) este în mod normal ultimul care este regenerat şi funcţionînd mai departe în această poziţie, este comutat ca prim adsorber, în timp ce adsorberul anterior este supus regenerării. Conţinutul în apă al gazelor care părăsesc adsorberul de protecţie este de obicei redus la mai puţin de 5 p.p.m., ceea ce este suficient nu numai pentru prevenirea unei blocări a instalaţiilor ulterioare, ci şi pentru a reduce conţinutul în apă al etilenei sub limitele tolerabile.

Durata de activitate a unui adsorber variază de obicei între 24 şi 48 h. Funcţionarea poate fi bazată pe un program fix, stabilit în prealabil, sau se aşteaptă saturarea cu apă a primului adsorber, indicată printr-o creştere rapidă a conţinutului în apă al fluxului de gaze măsurat după primul adsorber. Prima metodă prezintă avantajul unei funcţionării regulate şi este aplicată pe scară largă. Totuşi, cea de a doua metodă prezintă siguranţă că apa deplasează mai mult sau mai puţin complet orice hidrocarburi nesaturate adsorbite de materialul

Scanned with OKEN Scanner

de uscare. Aceasta reduce pericolul unei polimerizări pe suprafața materialului de uscare în timpul treptei următoare de regenerare și poate contribui la o oarecare prelungire a duratei de folosire a materialului de uscare. Ușurința cu care sînt adsorbite hidrocarburile nesaturate crește o dată cu masa moleculară, cele nesaturate cu masă moleculară mai mare deplasînd treptat hidrocarburile mai ușoare depuse mai jos în strat.

Majoritatea hidrocarburilor C_5 și a produselor mai grele de piroliză sînt îndepărtate la fracționarea primară și în treptele de comprimare, însă acelea care totuși mai rămîn în gaze, saturează orice material de uscare, care încă nu conține apă. Pentru a evita polimerizarea, regenerarea trebuie condusă în condiții riguros respectate. Mediul cel mai adecvat pentru regenerare sînt gazele reziduale din coloana de demetanizare, care nu numai că sînt foarte uscate, dar, constînd în mod esențial din hidrogen și metan, nu vor fi adsorbite într-o măsură importantă în timpul fazei de răcire a regenerării.

Bioxidul de carbon. Utilizînd site moleculare, bioxidul de carbon poate fi îndepărtat simultan cu apă. Se lucrează cu două adsorbere. Regenerarea are loc prin încălzire cu abur de 40 at și purjare cu metan încălzit. Condițiile de lucru sînt date în tabela I.27 [56].

Tabela I.27

Condițiile de lucru într-o instalație de purificare a etilenei gazoase cu site moleculare

Parametrul	Valoarea
Debitul de etilenă, $10^3 \cdot m^3/zi$	50
Presiunea gazului, at	30
Diametrul interior al adsorberului, m	1,5
Înălțimea adsorberului, m	9,5
Șarja de adsorbant (pe vas):	
Site moleculare tip Linde 5A, kg	7 000
Debitul de abur de 40 at, kg/zi	5 200
Debitul de apă de răcire, m^3/zi	216
Etilenă în gazul de purjare (recirculat la ardere), $10^3 \cdot m^3/zi$	1,4
Metan în gazul de purjare, $10^3 \cdot m^3/zi$	1,4
Bioxid de carbon în etilenă la intrare, p.p.m.	3 000
Bioxid de carbon în etilenă purificată, p.p.m.	1
Punctul de rouă al etilenei purificate, °C	—73

Investițiile inițiale și costul de operație fac acest procedeu mai avantajos decît absorbția cu un dizolvant alcalin; utilizarea acestuia din urmă impune în orice caz o deshidratare ulterioară prin adsorbție.

e. Depozitare, transport, indici de calitate

Etilena se depozitează în stare lichidă, sub presiune, nestabilizată, în rezervoare izolate termic, construite din oţel calmat.

Vaporii care se formează din cauza neetanşeităţii izolaţiei sînt circulaţi prin instalaţia de răcire şi retrimişi sub formă lichidă în rezervor.

Transportul gazelor pe conductă, este practicat în zona regiunilor producătoare; se recurge de asemenea, pentru satisfacerea unor consumatori mai mici sau ocazionali, la transportul în cisterne auto sau pe cale ferată. Cisternele sînt confecţionate din oţel sau aluminiu [60], izolate termic şi debitează olefinele la —48°C.

Etilena acţionează toxicologic ca un asfixiant simplu; inhalarea în concentraţii mari provoacă anestezia.

Indicii de calitate a etilenei sînt condiţionaţi de utilizarea acesteia. Dacă pentru unele sinteze pe bază de etilenă se poate folosi produsul cu o concentraţie de 90—95%, pentru fabricarea polietilenei este necesară etilenă pură, cu o puritate de minimum 99,4%. Natura şi conţinutul maxim de impurităţi admisibile sînt condiţionate de procedeul de polimerizare aplicat.

În tabela I.28 sînt date concentraţiile maxime de impurităţi admise în etilenă, pentru diferite sinteze.

Tabela I.28

Calitatea etilenei folosită ca materie primă

Denumirea impurităţii	Polietilenă de presiune înaltă	Polietilenă de presiune medie (catalizatori oxidici)	Polietilenă de presiune joasă (catalizatori Ziegler)	Polietilenă (catalizatori amil-sodiu)	Etilenoxid	Aldehidă acetică
Etilenă, %	99,85	99,4	99,5	99,5	98	99,7
Bioxid de carbon, p.p.m.	—		20	20	—	Gaze inerte (CO_2,H_2)0,3%
Oxid de carbon, p.p.m.	20	10				
Hidrogen, p.p.m.	10	—	—	—	15	Gaze inerte
Oxigen, p.p.m.	5	2	20	10	—	20
Sulf şi compuşi ai sulfului, p.p.m.	5	2	2	5	1	3
Acetilenă, p.p.m.	50	—	20	10	10	30
Compuşi organici oxigenaţi (afară de CO_2 şi CO), p.p.m.	10	1	20	—	—	—
Hidrocarburi saturate, %	—	—	—	0,1	—	—
Hidrocarburi nesaturate, %	—	—	—	0,01	—	—
C_3 şi hidrocarburi superioare, p.p.m.	1	—	—	—	—	50
Apă, p.p.m.	—	5	20	10	—	—
Oxid de azot, p.p.m.	—	—	—	—	—	0,5

După cum este de aşteptat, procesele catalitice sînt mult mai pretenţioase în privinţa calităţii etilenei decît cele omogene.

În tabela I.29 se indică compoziţia a două tipuri de etilenă de puritate avansată [61].

Tabela I.29

Analize tipice ale etilenei de înaltă puritate

Compoziţia	A	B
Etilenă, % mol.	99,6	99,9
Metan, %	0,1	—
Etan, % mol.	—	0,1
Propilenă	0,02%	65 p.p m (vol.)
Oxid de carbon, p.p.m. (vol.)	1	5
Bioxid de carbon, p.p.m. (vol.)	12	19
Acetilenă, p.p.m. (greut.)	15	2
Sulf, p.p.m. (greut.)	1	1
Apă, p.p.m. (greut.)	2	1
Oxigen, p.p.m. (greut.)	4	1
Hidrogen, p.p.m. (greut.)	—	1

f. Indici tehnico-economici

Varietatea materiilor prime şi a procedeelor folosite pentru obţinerea etilenei şi a celorlalte monoolefine inferioare face dificilă evaluarea economică a diferitelor soluţii tehnice. Fixarea preţurilor care trebuie atribuite produselor secundare rezultate din reacţia de cracare fiind totdeauna discutabilă, complică încă evaluarea.

La selecţionarea materiei prime şi a procedeului se iau în considerare următoarele criterii:

— costul şi disponibilitatea materiei prime;

— randamentul cracării în olefine;

— selectivitatea procedeului în raport cu anumite olefine;

— posibilitatea de utilizare şi preţul care poate fi repartizat celorlalte olefine care se formează o dată cu etilena;

— elasticitatea procedeului (capacitatea de a putea fi alimentat cu diferite materii prime);

— costurile de producţie;

— date locale, specifice amplasamentului.

Stabilirea unui optim comun tuturor acestor factori impune folosirea unei tehnici amplu elaborate. Cu caracter orientativ se dau mai departe unele date care pot fi folosite pentru compararea procedeelor.

În tabela I.30 se dau consumurile specifice, produşii formaţi şi consumurile de utilităţi, la cracarea unei fracţiuni de propan şi a unei fracţiuni de benzină.

Tabela I.30

Consumurile specifice pentru cracarea unor fracţiuni de propan şi a unei fracţiuni de benzină

Caracteristici	Cracarea gazelor în reactor tubular	Cracarea benzinei în reactor tubular	Cracarea benzinei în reactor cu agent termic solid
Capacitatea, t/an			
Etilenă 100%	35 000	100 000	61 200
Propilenă 100%	20 000	57 000	37 000
Butilene-butadienă	2 160 (Butadienă 40,5% greut.)	38 000 (Butadienă 39—40% greut)	8 260 (Butadienă 30—35% greut)
Consumuri specifice:			
Gaze (propan), t/an	90 000	—	—
Benzină, t/an	—	100 000	192.000
Produse chimice, t/t	—	—	—
Utilităţi, t/t etilenă:			
Abur de înaltă presiune, t/t	0,85	—	—
Abur de joasă presiune, t/t	4,8	6,68	1,65
Combustibil, 10^6 kcal/t	5,5	7,82	—
Apă, m^3/t	170	95	118
Energie electrică, kWh/t	2 000	686	112
Nisip, t/t	—	—	0,16
Produse secundare:			
Acetilenă 99,5%, t/t	—	—	—
Propilenă, 99%, t/t	0,58	0,57	0,605
Aromatice, t/t	—	0,67	—
Gaze reziduale, t/t	0,685	0,57	—
Hidrogen 95%, $10^3 m^3$/t	—	—	—
Benzină cracată, t/t	—	0,31	0,612
Metan, t/t	—	—	—
Etan, t/t	—	—	—
Fracţiune C_4 (50% butilenă), t/t	—	0,21	0,13
Fracţiune C_5, t/t	0,2	0,2	—
Motorină, t/t	—	0,26	—
Abur excedentar, t/t	—	—	1,8

Compararea influenţei cîtorva materii prime gazoase asupra costurilor şi investiţiilor este dată în tabela I.31 [62]. Unele din concluziile calculului sînt discutabile, deoarece nu examinează concomitent alte posibilităţi de valorificare ale materiilor prime considerate, în special butanul, care constituie principala sursă pentru butadienă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.31

Indici tehnico-economici estimativi pentru obţinerea 1 t etilenă din hidrocarburi gazoase (în unităţi convenţionale)

Indicii	Gaze de rafinărie					Gaze de la staţia de dezbenzinare				
	Gaze de la absorbere C_1 25–40% C_2 25–30% C_{2+} 5–7% H_2 5–6% C_3–C_{3+} 10–25% C_4 2–10%	Cu conţinut înalt în hidrocarburi C_2 şi C_3		Cu conţinut mic în hidrocarburi C_2 şi C_3		Gaze de sondă	Fracţiune de propan C_3 55–60% C_{3+} 25–30% C_4 5–15%	Fracţiune de butan	Fracţiune de etan C_2 45–50% C_{2+} 5–8% C_3 25–30% C_{3+} 9–10% C_4 2–10%	Gazolină
		Comprimarea prealabilă	Direct la piroliză	Comprimarea prealabilă	Direct la piroliză					
Costul materiei prime şi al mijloacelor energetice	100	67	60	100	100	95	80	64	57	75
Costul materiei prime şi al mijloacelor energetice cu scăderea costurilor produselor secundare	100	72	66	97	100	80	70	67	60	82
Investiţiile capitale specifice	100	82	73	95	108	90	54	48	65	57

Scanned with OKEN Scanner

Influenţa compoziţiei benzinei asupra indicilor economici este dată în tabela I.32, pentru trei tipuri de benzină grea.

Costurile utilităţilor şi ale materialelor, de altfel ca şi cele ale investiţilor cresc cu scăderea conţinutului în parafine, în special a izoderivaţilor [63].

Tabela I.32

Utilităţi, catalizator şi chimicale necesare pentru o instalaţie de 45 300 t/an etilenă

Utilităţi şi produse auxiliare	Tipul de benzină		
	Parafinoasă	Md. Continent	Naftenică
Combustibil, mil kcal/h	38,4	43,0	45,5
Abur (produs), t/h	13,6	15,4	16,5
Energie electrică, kWh	5 950	6 300	6 450
Apă de răcire (25°C), m^3/min	24,2	26,7	27,1
Apă pentru alimentarea cazanelor, m^3/h	31,2	35,3	35,7
Sodă, kg/zi	1,1	1,1	1,1
Material sicativ, t	25,8	27,4	27,9
Catalizator pentru hidrogenarea C_2H_2, t	9,3	9,8	10,2

Datele prezentate au ca scop să ilustreze varietatea criteriilor care trebuie considerate în efectuarea calculului economic.

Sub aspect economic tendinţele tehnologiei sînt îndreptate în prezent în următoarele direcţii:

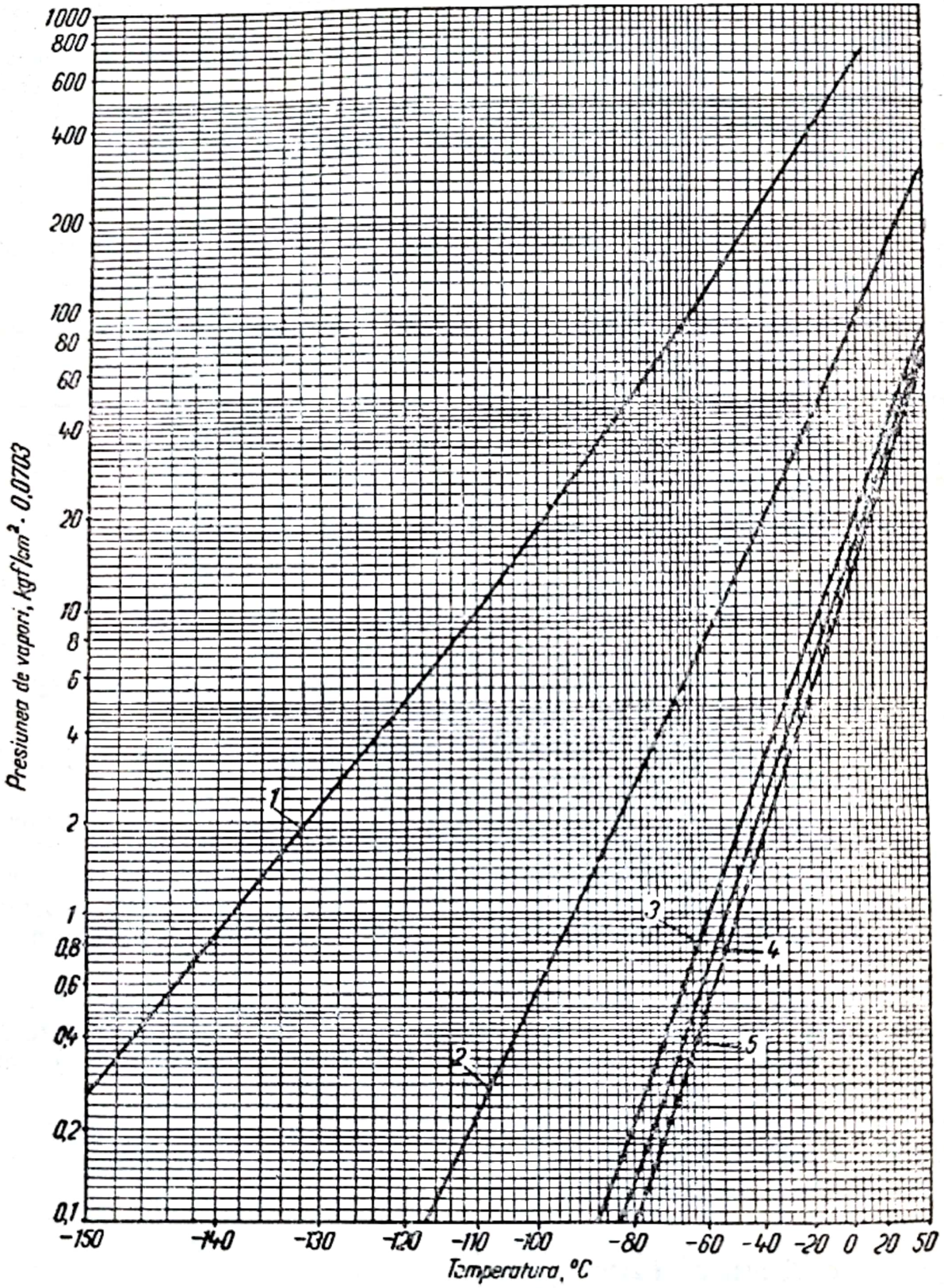
— dezvoltarea predominantă a cracării cu abur a unor fracţiuni de benzină de calitate inferioară devenite disponibile pe piaţă ca urmare a costului ridicat al operaţiilor de îmbunătăţire a lor; acest procedeu prezintă maximum de avantaje atunci cînd este cuplat cu producţia de cauciuc sintetic, deoarece se valorifică optim butadiena formată în reacţie, concomitent cu etilena şi propilena;

— în al doilea rînd, dar la distanţă, se situează piroliza gazelor; în acest procedeu, efortul maxim se depune în vederea scăderii costului reactorului, căutîndu-se înlocuirea reactorului tubular cu altele mai simple, cu consum mai mic de oţeluri speciale, cu funcţionare perfect continuă;

— în cazuri speciale, determinate de conjuncturi locale se aplică şi alte procedee; o rezervă importantă de viitor o constituie dehidrogenarea etanului ca urmare a disponibilităţii sale.

g. Constante fizice

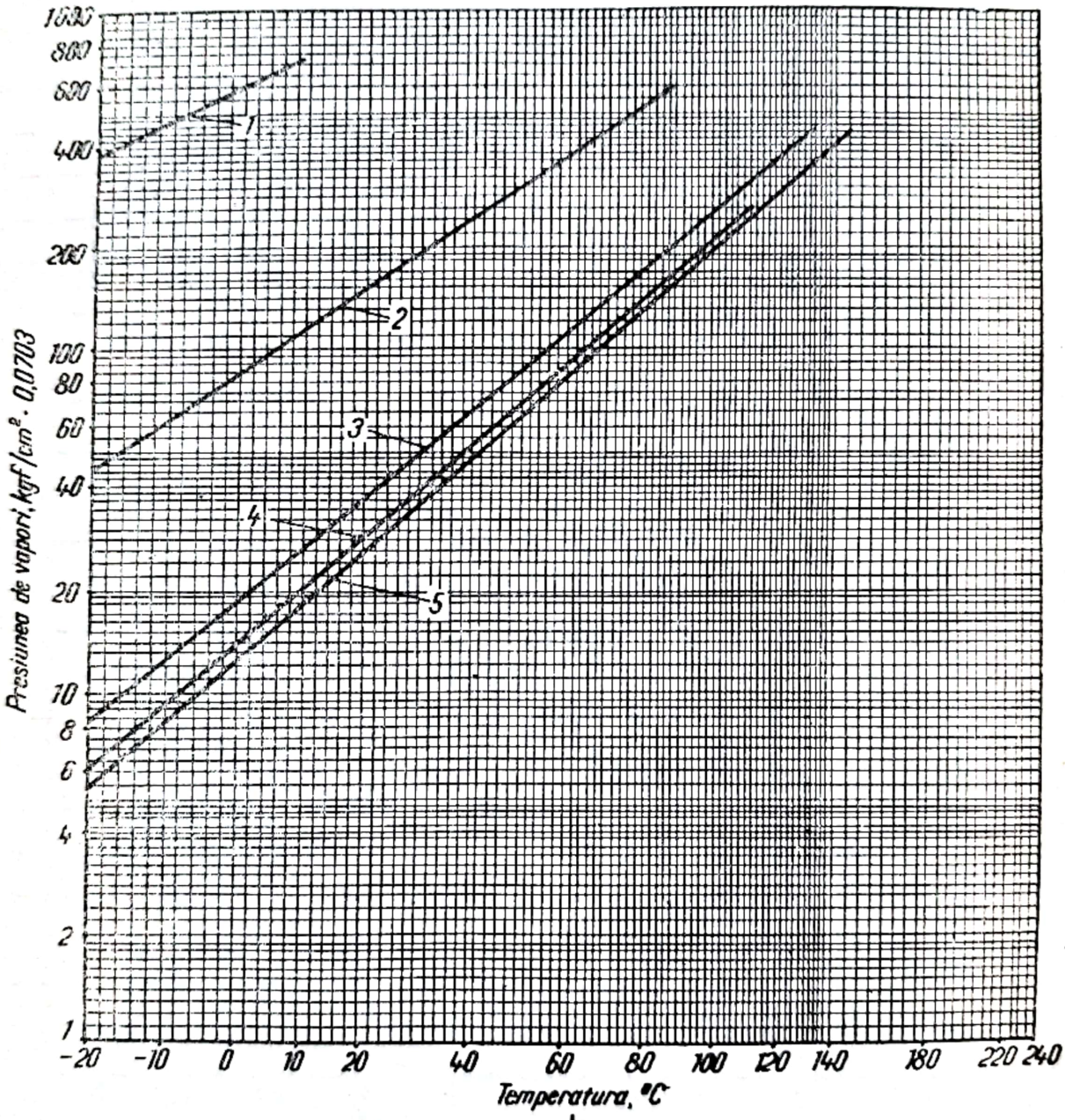
Unele constante fizice ale etilenei şi ale altor monoolefine pînă la C_4 sînt date în fig. I.35—I.42 [64].



a

Fig. I.35. Variaţia presiunii de

a — pentru intervalul —150 ... + 50°C; *b* — pentru intervalul —20 ... +160°C: *1* — etilenă;



b

vapori în funcţie de temperatură:
2 — propilenă; 3 — 1-butilenă; 4 — *trans*-2-butilenă; 5 — *cis*-2-butilenă.

Scanned with OKEN Scanner

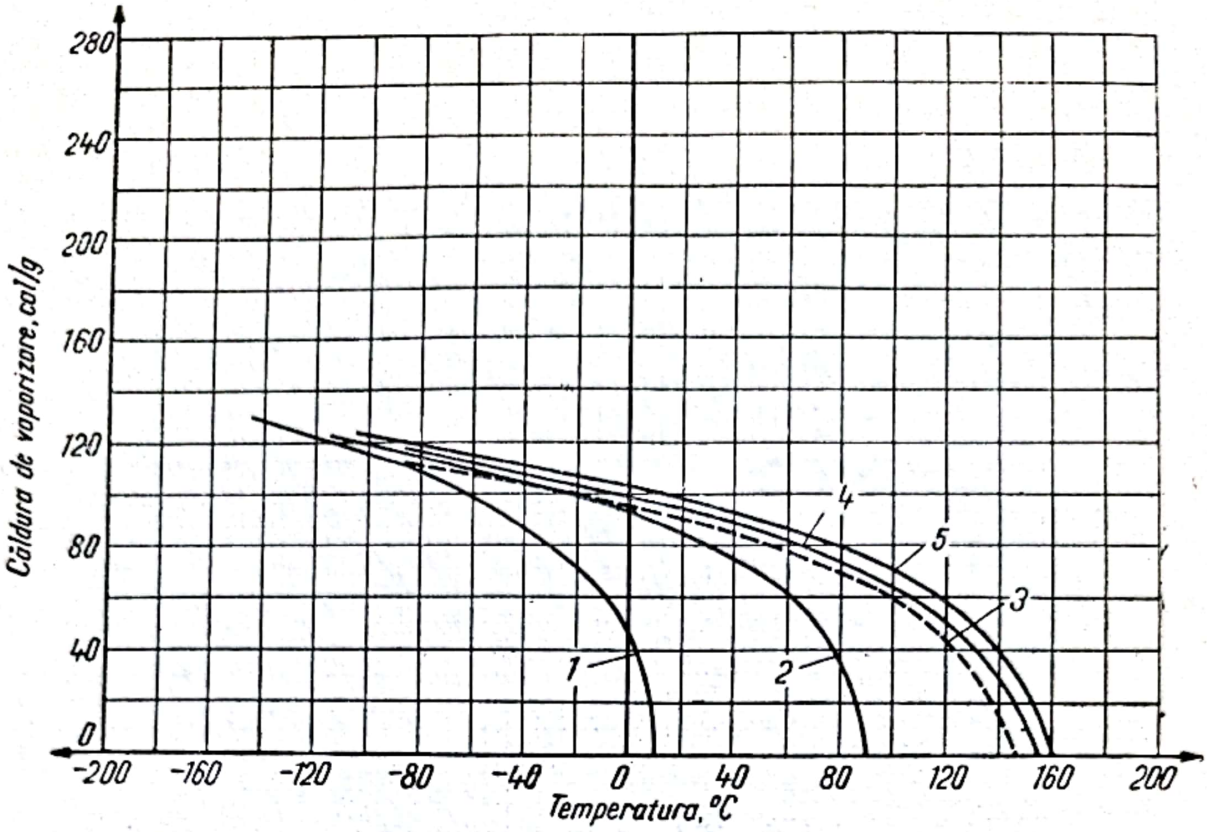


Fig. I.36. Variaţia căldurii de vaporizare în funcţie de temperatură în intervalul —150... + 160°C:

1 — etilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă; *4* — *trans*-2-butilenă; *5* — *cis*-2-butilenă.

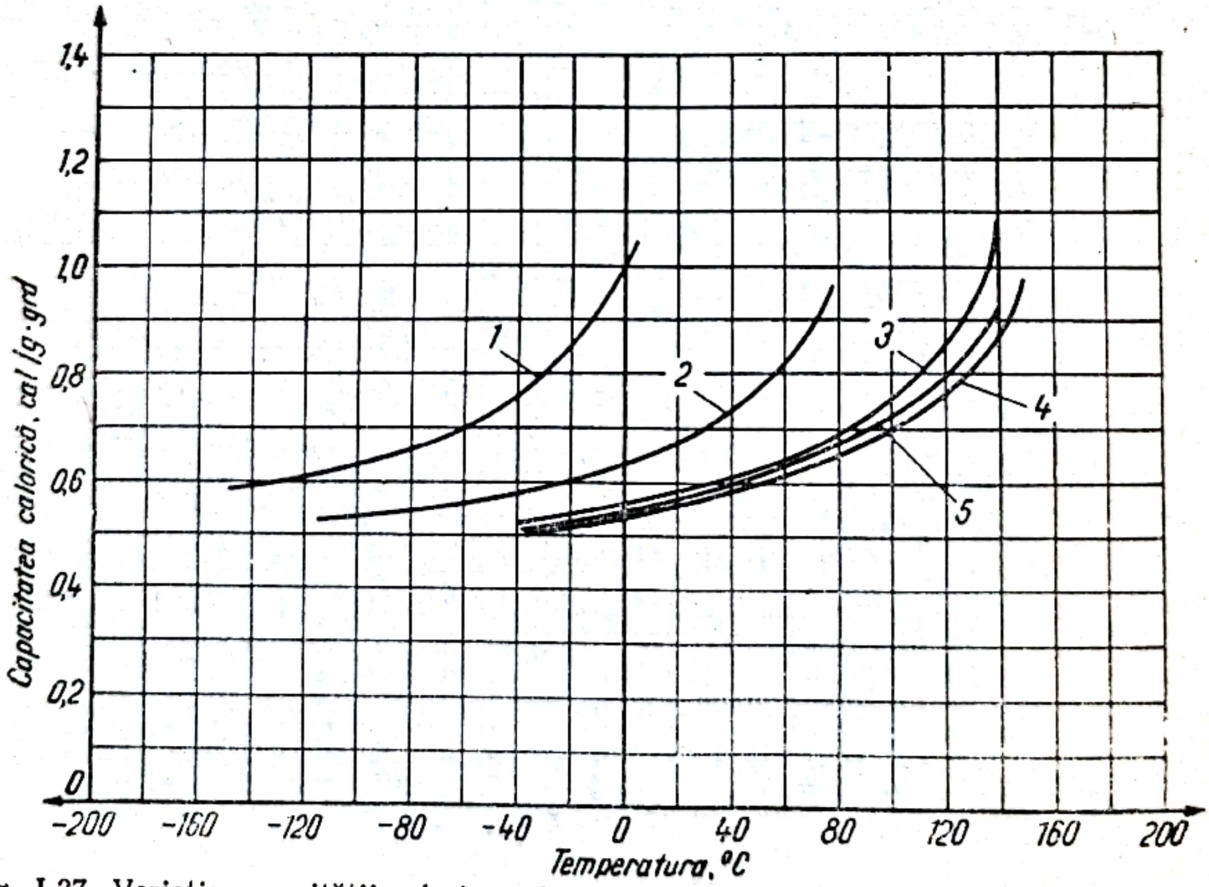
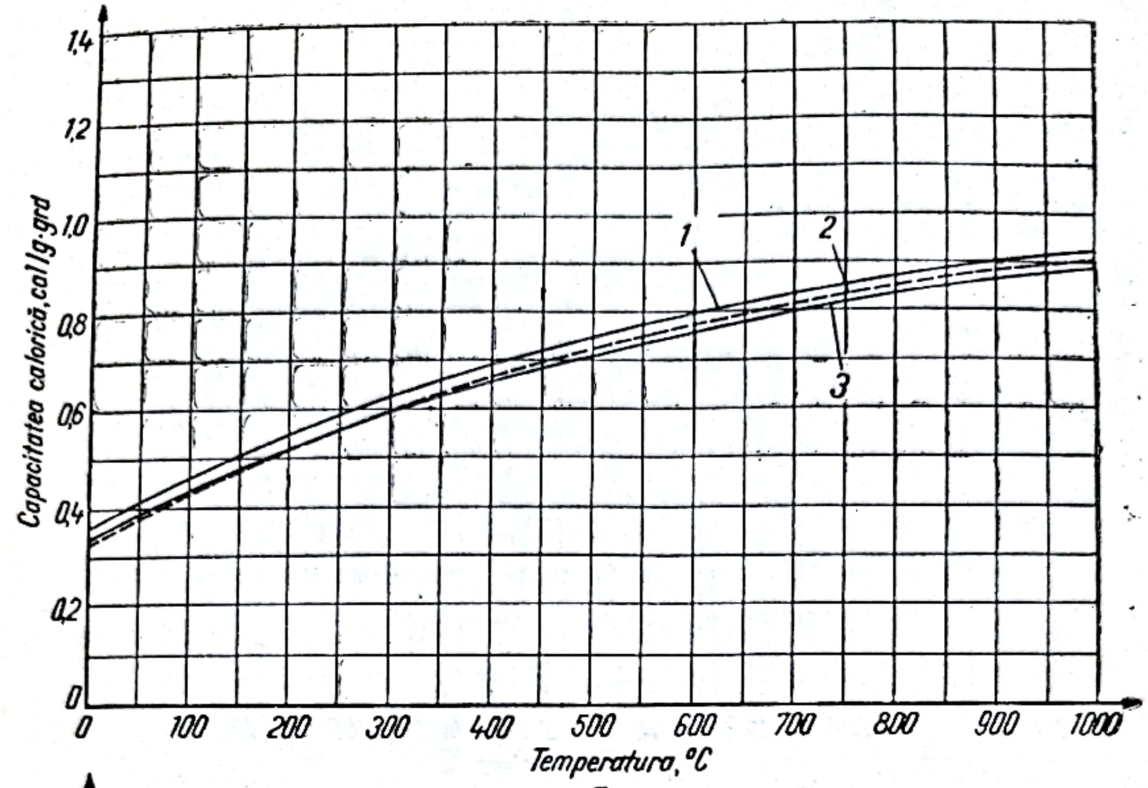


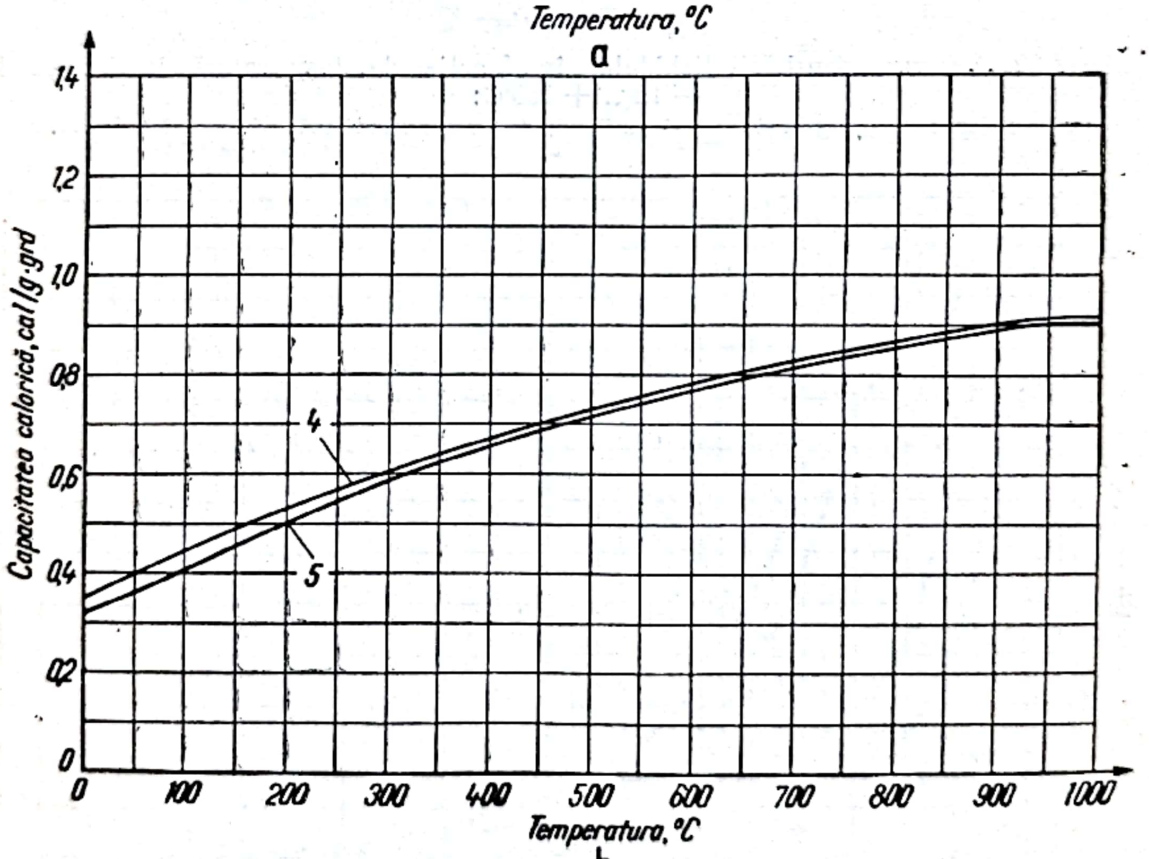
Fig. I.37. Variaţia capacităţii calorice a lichidului în funcţie de temperatură în intervalul — 150... + 160°C:

1 — etilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă; *4* — *trans*-2-butilenă; *5* — *cis*-2-butilenă.

Scanned with OKEN Scanner



a



b

Fig. I.38. Variaţia capacităţii calorice a vaporilor în funcţie de temperatură în intervalul 0—1 000°C:

1 — etilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă; *4* — *trans*-2-butilenă; *5* — *cis*-2-butilenă.

Scanned with OKEN Scanner

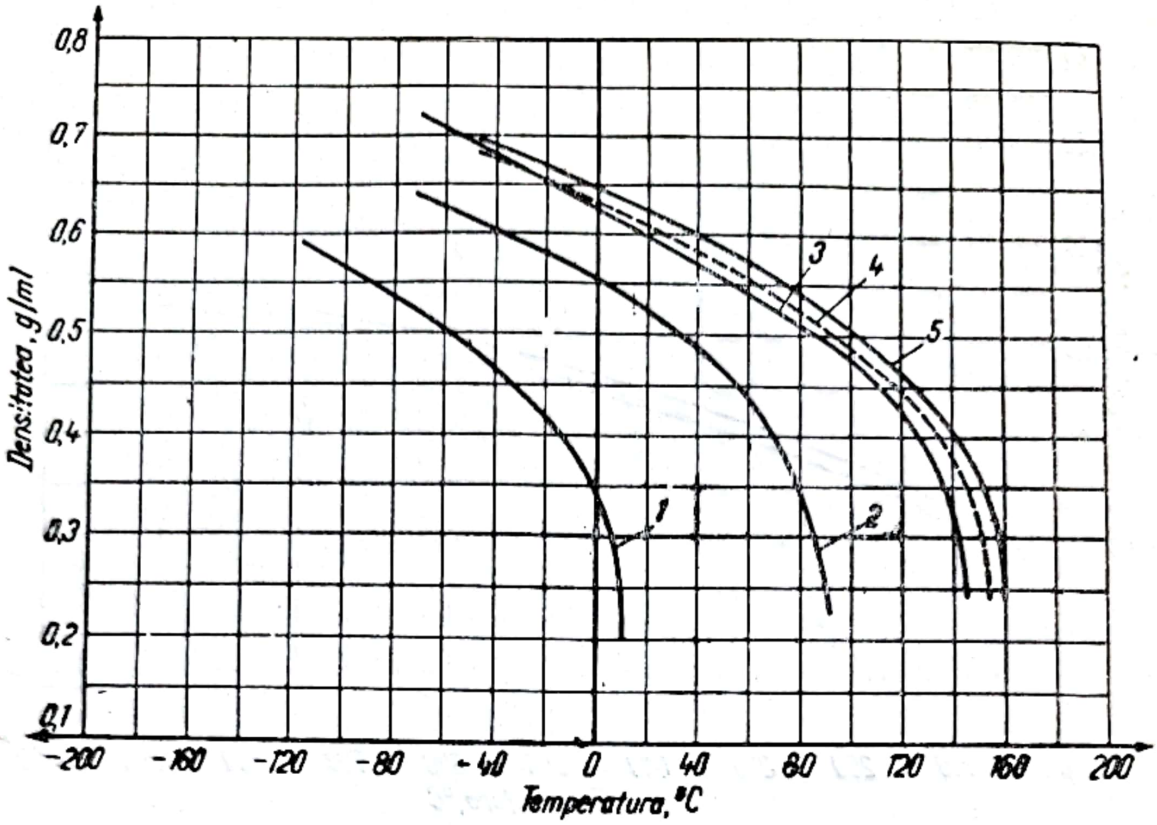


Fig. I.39. Variaţia densităţii lichidului în funcţie de temperatură în intervalul — 120...+ 160°C:

1 — etilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă; *4* — *trans*-2-butilenă; *5* — *cis*-2-butilenă.

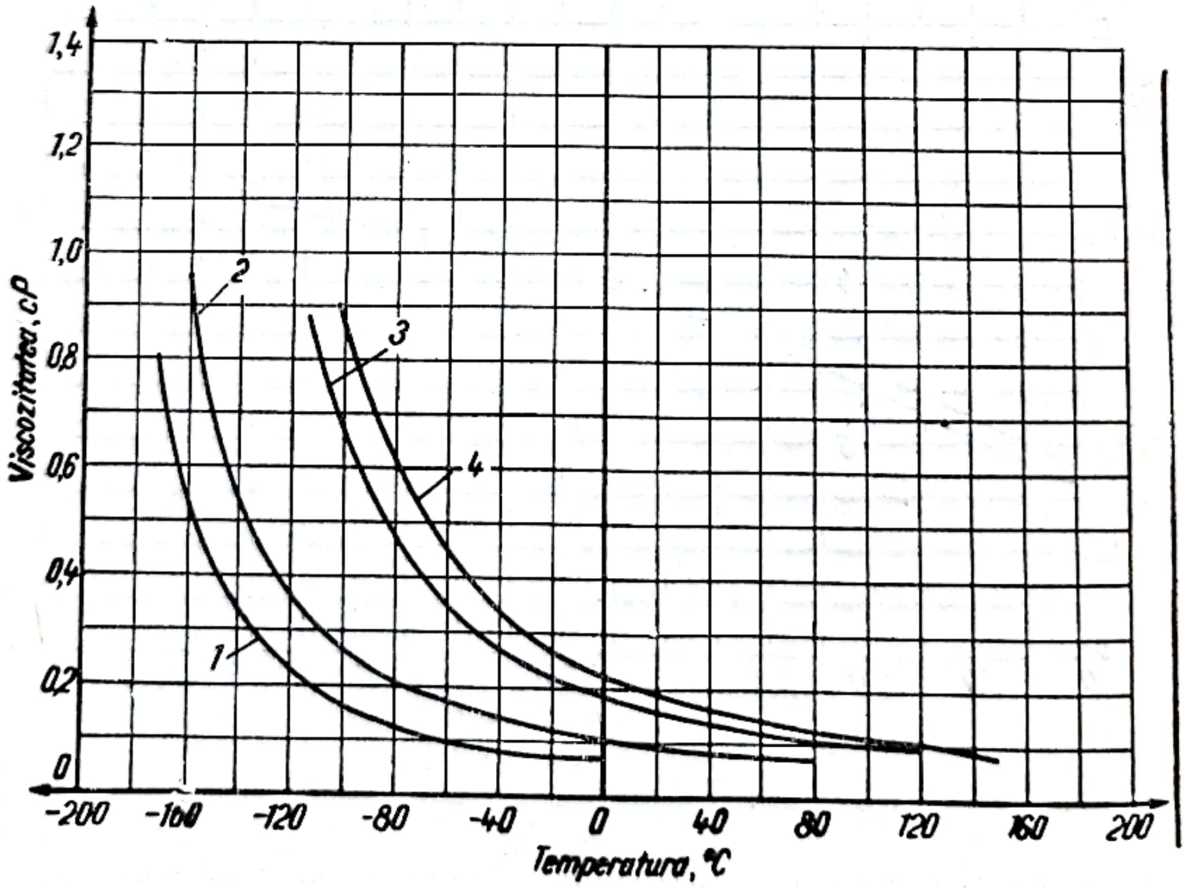


Fig. I.40. Variaţia viscozităţii lichidului în funcţie de temperatură în intervalul — 180...+ 150°C:

1 — etilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă; *4* — *trans*- şi *cis*-2-butilene.

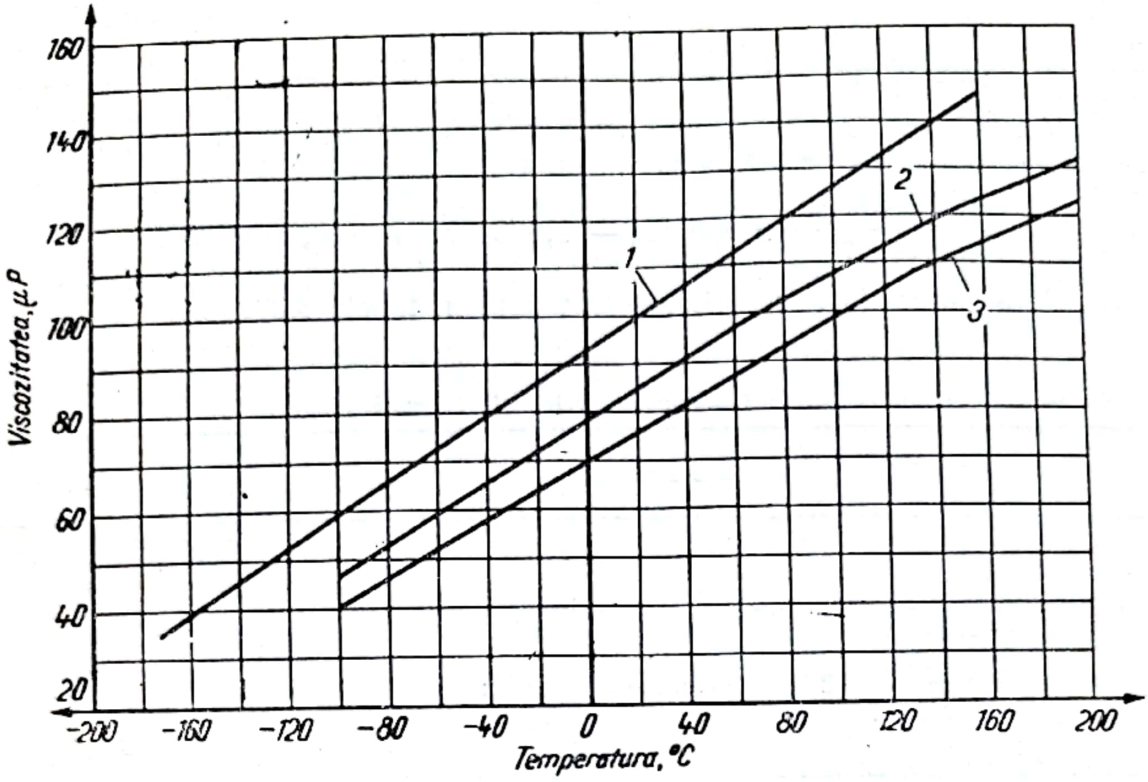


Fig. I.41. Variaţia viscozităţii vaporilor în funcţie de temperatură în intervalul — 180...+ 200°C:

1 — etilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă şi *trans*-şi *cis*-2-butilene.

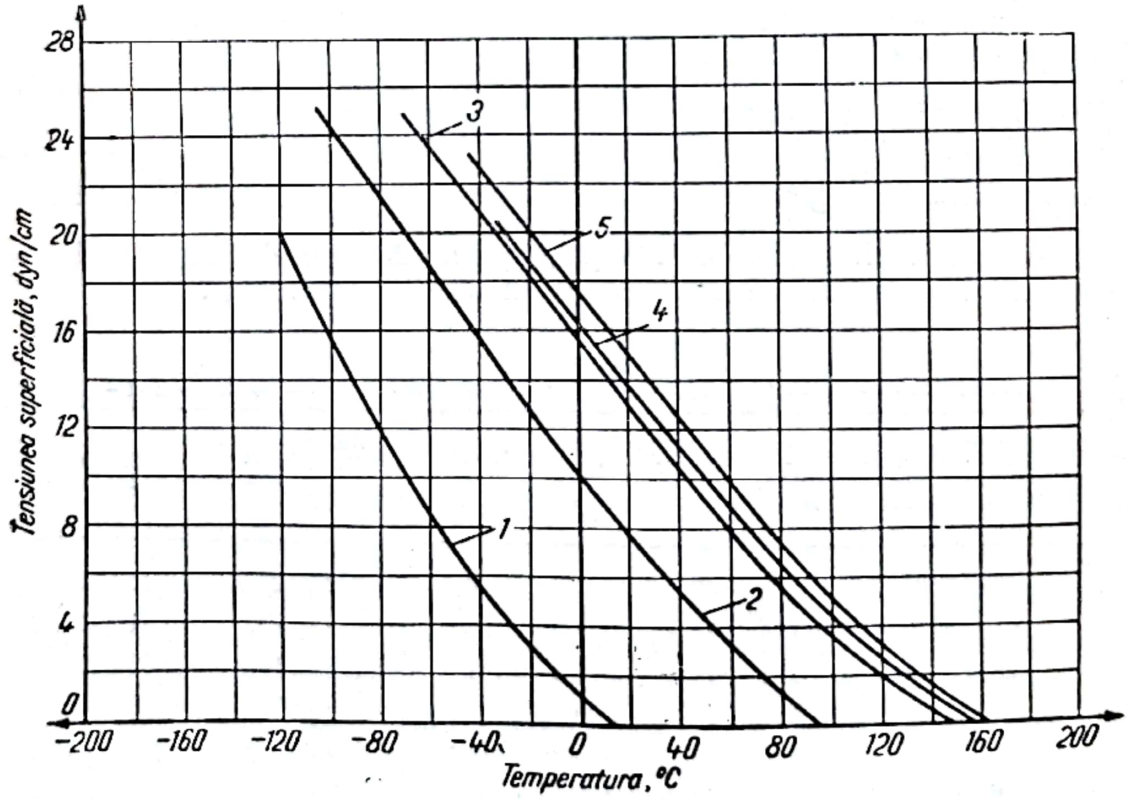


Fig. I.42. Variaţia tensiunii superficiale în funcţie de temperatură în întervalul — 180...+ 200°C:

1 — etilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă; *4* — *trans*-2-butilenă; *5* — *cis*-2-butilenă.

Scanned with OKEN Scanner

Variaţia presiunii vaporilor saturanţi în funcţie de temperatură, în mmHg la 123—173°C, se calculează cu formula [65]:

$$\lg p = \frac{962{,}794}{T} + 9{,}80431 - 0{,}0184522\ T + 0{,}000030870^2$$

Alte proprietăţi ale etilenei sînt date în tabela I.33.

Tabela I.33

Constantele fizice ale etilenei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	28,05
Căldura de topire la temperatura de topire :	
— cal/mol	800,8
— cal/g	28,547
Căldura de ardere la 25°C şi la presiune constantă:	
— kcal/mol	316,195
— cal/g	11 271,7
Căldura de formare, kcal/mol	12,496
Energia liberă de formare, kcal/mol	16,282
Limitele de explozie în aer la 20°C şi 760 mm Hg %	
inferioară	2,7
superioară	34
Temperatura de aprindere, °C	540
Presiunea critică, at	50,02
Temperatura critică, °C	9,25
Densitatea critică	0,220
Coeficientul de dilataţie termică în volum între 25 şi 50°C şi la 760 mm Hg	$3\ 735 + 10^{-6}$
Indicele de refracţie n_D^{100}	1,363 [66]

În tabelele I.34 [67] şi I.35 [68,69] sînt date solubilităţile etilenei în funcţie de temperatură şi de presiune în diferiţi dizolvanţi.

Tabela I.34

Solubilitatea etilenei în apă la diferite temperaturi şi presiuni, g/100 g apă

Presiunea at	Solubilitatea la 15°C	Presiunea at	Solubilitatea la 35°C	Presiunea at	Solubilitatea la 55°C	Presiunea at	Solubilitatea 75°C	Presiunea at	Solubilitatea, g
8,3	0,084	265	0,637	4,75	0,043	4,55	0,032	27,7	0,160/104°C
20,4	0,197	293	0,651	28,9	0,209	28,6	0,178	75,0	0,410/101°C
35,0	0,307	349	0,668	112	0,460	111	0,455	149,0	0,536/104°C
69,0	0,460	448	0,720	219	0,563	228	0,566	256,0	0,632/106°C
137,1	0,542			443	0,688	440	0,700	362,0	0,678/102°C
220,0	0,607	510	0,740	524	0,713	518	0,728	433,0	0,707/102°C

Tabela I.35

Solubilitatea etilenei în hexan şi heptan, g/100 g

Temperatura °C	Hexan		Heptan	
	α	α'	α	α'
22,0	2,8141	3,0382	—	—
22,4	—	—	3,2071	3,4630
35,0	2,5050	2,8265	2,8265	3,1860
39,0	—	—	2,7215	3,1100
45,0	2,2190	2,5863	—	—

α — coeficient de absorbţie Bunsen
α' — coeficient de absorbţie Ostwald

În literatura de specialitate mai sînt indicaţi coeficienţii de fugacitate [70], diagrama Mollier [71] şi spectrul în infraroşu (fig. I.43) [72].

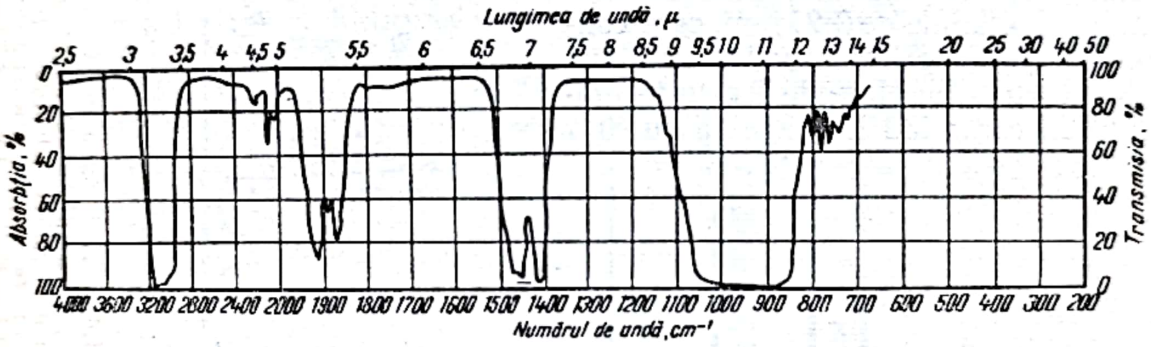


Fig. I.43. Spectrul în infraroşu al etilenei de 99,9% puritate.

h. Metode de analiză

Condiţiile severe de calitate impun metode de analiză fină a impurităţilor care însoţesc etilena.

Impurităţile care se întîlnesc de obicei în etilenă sînt: H_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_2, C_3H_6, n-C_4H_8, i-C_4H_6, O_2, S, H_2O. Majoritatea acestor substanţe se determină prin cromatografie de gaze. Se poate lucra cu sau fără concentrare prealabilă a impurităţilor.

Hidrogenul se separă de celelalte gaze cu ajutorul unei coloane cu site moleculare. Se foloseşte un detector tip catarometru şi un gaz cu conductibilitate termică mică (argon sau azot) pentru desorbţie. Coloana, construită din cupru, are o lungime de circa 2 m şi un diametru de 6 mm; sitele moleculare se activează prin încălzire la 200—300°C, timp de 1h, în curent de gaz inert. Temperatura coloanei se menţine la 30°C. Sensibilitatea este de $\pm$ 20 p.p.m. în volume.

Oxidul de carbon se determină, în gazul rezidual, după îndepărtarea etilenei prin absorbţie în soluţie de azotat de mercur sau fluoroborat de mercur. Gazul rezidual este analizat cromatografic trecîndu-l pe suport de site moleculare. Coloana are 3,6 m lungime şi 6 mm diametru. Drept gaz inert se utilizează heliu sau hidrogen; se lucrează la 0°C.

Hidrocarburile $C_1 - C_4$ se determină simultan într-un singur ciclu [73]. Ca detecţie sensibilă se foloseşte ionizarea în flacără.

Se lucrează cu un sistem de două coloane legate în serie. Prima coloană cu o lungime de 3 m şi un diametru de 4 mm este umplută cu oxid de aluminiu cu granule de 0,25 mm, care conţine 8% bicarbonat de sodiu. A doua coloană cu o lungime de 2 m este umplută cu cărămidă impregnată cu 20%

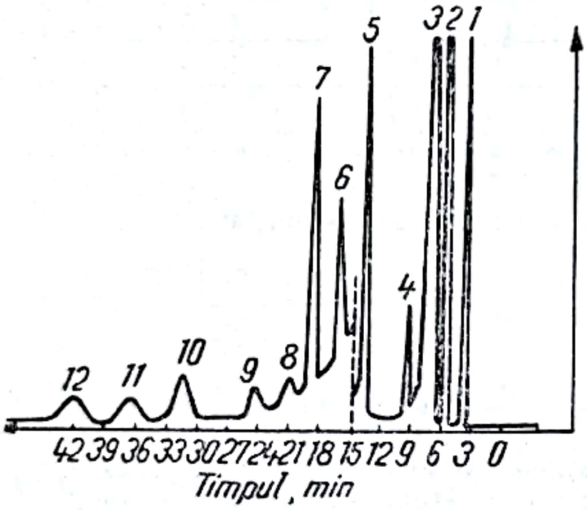


Fig. I.44. Separarea cromatografică impurităţilor din etilenă:
1 — metan; *2* — etan; *3* — etilenă; *4* — propan; *5* — propilenă; *6* — izobutan; *7* — butan; *8* — alenă; *9* — acetilenă; *10*, *11* — butilenă; *12* — butadienă.

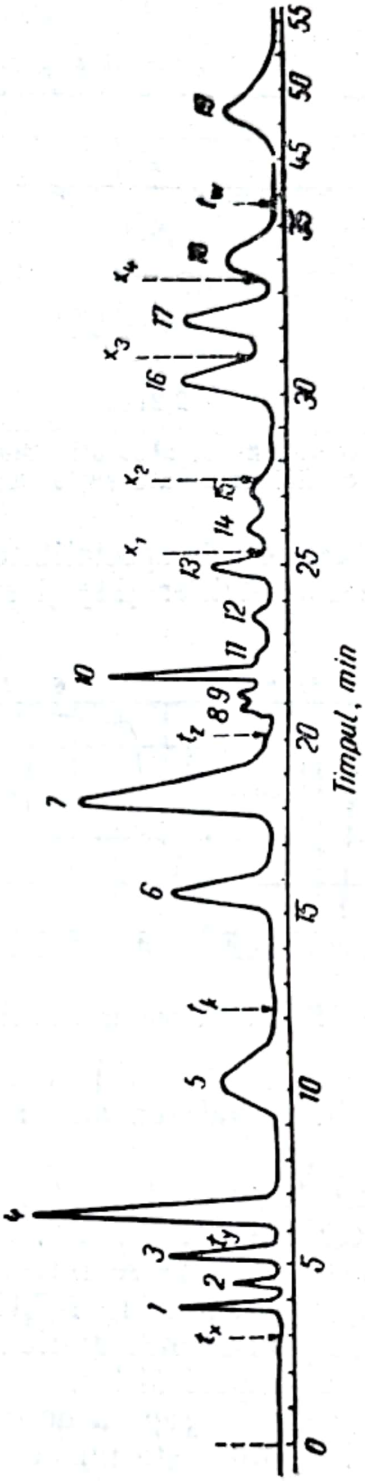


Fig. I.45. Cromatogramă de gaze de cracare:
1 — hidrogen; *2* — oxigen; *3* — azot; *4* — metan; *5* — oxid de carbon; *6* — etan; *7* — etilenă; *8* — bioxid de carbon; *9* — propan; *10* — propilenă; *11* — izobutan; *12* — *n*-butan; *13* — 1-butilenă + izobutilenă; x_1 — alenă; *14* — *trans*-2-butilenă; *15* — *cis*-2-butilenă; x_2—izopentan; *16* — 1,3-butadienă; x_3—*n*-pentan; *17* — acetilenă; x_4 — hidrogen sulfurat; *18* — metil-acetilenă; *19* — hidrocarburi C_4, C_{5+} şi acetilene. t_x, t_y, t_z, t_k, t_w — modificări ale regimului de analiză.

diizodecil-ftalat. Prima coloană lucrează cu program de temperatură, a doua coloană lucrează la temperatură ambiantă. Se utilizează drept gaz purtător azotul sau heliul. În fig. I.44 sînt reprezentate rezultatele care se pot obţine pe o etilenă care a fost impurificată în scop experimental. Concentraţiile minime

care pot fi determinate pentru impurităţile care eluează înainte de etilenă sînt aproximativ 0,3 p.p.m. iar pentru hidrocarburile C_3, acetilenă, butilenă şi butadienă, care se separă după etilenă, 0,5—1,0 p.p.m.

Oxigenul se determină pe baza conductibilităţii electrice.

Sensibilitatea metodei este de 0,5 p.p.m.

Pentru determinarea sulfului se recomandă fie oxidarea totală la sulf fie reducerea totală la hidrogen sulfurat. În primul caz proba de etilenă lichefiată prin răcire cu azot lichid se evaporă şi este arsă în oxigen pur. Produsele de combustie sînt absorbite într-o soluţie alcalină de peroxid de hidrogen şi sulful format este determinat turbidimetric sau nefelometric ca sulfat de bariu.

În al doilea caz, toţi compuşii cu sulf sînt reduşi la hidrogen sulfurat peste un catalizator de platină. Acidul sulfhidric format este absorbit într-o soluţie alcalină de acetat de zinc; pe baza reacţiei de culoare dintre clorura ferică, dimetil-*p*-fenilen-diamina şi hidrogen sulfurat, acesta din urmă este determinat colorimetric.

Recent s-a pus la punct o metodă cromatografică care permite o determinare cantitativă a hidrocarburilor $C_1 - C_4$ şi a gazelor anorganice (H_2, O_2, N_2, CO, CO_2 şi H_2S) conţinute în gazul de cracare, introducînd, o singură probă în aparatul de analiză [49]. Se lucrează cu coloane de repartiţie sau de adsorbţie conţinute într-un dispozitiv care permite utilizarea lor separat sau în serie, pe bază de program. În fig. I.45 este reprezentată o cromatogramă de gaz brut de cracare obţinută astfel.

BIBLIOGRAFIE

1. European Chem. News, 19 iunie. 1964, p. 5.
2. European Chem. News, 19 iunie. 1964, p. 9.
3. Chem. Eng. News, 3 aug. 1964, p. 79—105.
4. European Chem. News, Ethylene Supplement, 19 ian., 1964, p. 9.
5. Him. Prom. za rubejom, nr. 7, 1964, p. 7; Chem. Eng. News, 31 aug., 1964, p. 69; 28 sept. 1964, p. 93.
6. *Wengler, I., Zeininger, H.* Chem. Ing. Techn. **33**, 1961, p. 301.
7. *Szabo, Z.* J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 3497.
8. *Fischer, K., Peters, L.* Brennstoff Chem., **12**, 1931, p. 290.
9. *Reppe, W.* Acetylene Chemistry, New York, Academic Press, 1949, p. 18.
10. *Moser, L., Lindinger, F.* Monatsh, **44**, 1923, p, 146.
11. *Steacie, E.W. R., Bywater, S.* În Brooks B. T. Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, vol. II, New York Reinhold Publ. Corp., 1955, p. 17.
12. *Brodski, A. M., Kalinenko, R. A., Lavrovski, K. P., Titov, V. B.* Dokl. Akad, Nauk. S.S.S.R., **116**, 1957, p. 789.
13. *Brodski, A. M., Kalinenko, R. A., Lavrovski, K. P.* J. Chem Soc., 1960, p. 4443.
14. *Brodski, A. M., Kalinenko, R. A., Lavrovski, K. P., Sevelkova, L. V.* Kinetika i Kataliz, **5**, nr 1, 1964, p. 49.
15. *Laidler, K. J.* Chemical Kinetics. New York, Mc. Graw Hill, 1950.
16. *Benson, S. W.* Foundations of Chemical Kinetics New York, Mc. Graw Hill, 1960, p. 352.
17. *Lukianov, P. I., Basistov, A. G.* Piroliza materiilor prime petroliere (trad. din l. rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1964. p. 53.

Scanned with OKEN Scanner

18. *Rașeev, S.D.* Procese distructive de prelucrare a țițeiului, București, Editura Tehnică, 1964.
19. *Steacie, E. W. R., Puddington I. E.* Canad. J. Research, **B.16**, 1938, p. 411.
20. *Martin, R., Dzierzynski, M., Niclause, M.* J. Chim. phys., **60**, nr.3. 1964, p. 286.
21. *Szwarc, M.* J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 284.
22. *Martin, R., Niclause, M.* J. Chim. phys., **60**, nr. 6, 1964, p. 802.
23. *Voevodski, V. V.* Trans. Faraday Soc., **55**, 1959, p. 65.
24. *Purnell, J. H. Quinn, C. P.* J. Chem. Soc., 1961, p. 4128.
25. *Steacie, E. W. R.* Atomic and free Radical Reactions, New York, Reinhold Publ. Corp., 1954.
26. *Oblad,A. G. Milliken T. H. jr., Mills, G. A.*, În: Advances in Catalysis. New York, Academic Press, **3**, 1951, p. 99.
27. *Haensel, V.* În: Advances in Catalysis. New York, Academic Press, **3**, 1951, p. 179.
28. *Ryland, L. B., Tamele, M. W., Wilson, J. N., Emmet, P. H.*, In: Catalysis New York, Reinhold Publ. Corp., **3**, 1960, p. 1.
29. *Greensfelder, B. S.* În: Brooks B. T. The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, New York, Reinhold Publ., **3** 1957, p. 137.
30. *Stigter, D., Bosman,J., Ditmarsch, R.* Rec. Trav. chim., **77**, 1958, p. 430.
31. *Richardson, R. L., Benson, S. W.* J. Phys. Chem., **61** 1957, p. 405.
32. *Pines, H., Haag, W. D.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p, 2471.
33. *Greensfelder, B. S., Voge, H. H., Good, G. M.* Ing. Eng, Chem. **41**, 1949, p. 2573.
34. *Robertson, N. C.* În: Brooks B.T. The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. Londra, Butterworth, **2**, 1960, p. 377.
35. *Sampson, R. J.* J. Chem. Soc., 1963, p. 5095.
36. *Gray, J. A.* J. Chem. Soc., 1953, p. 741.
37. *Streacie, E. W. R., Plerves, Al.* Proc. Roy, Soc. *A* **146**, 1943, p. 583.
38. *Barrow, C. M.* J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 1739.
39. *Stanley, H. M., Youell, J. E., Dymock, J. B.* J. Soc. Chem. Ind, **53**,1934, p. 205T.
40. *Bliss, R. H., Dodge B. F.* Ind. Eng. Chem., **29**, 1937, p. 19.
41. *Valentin, F. H. H* J. Chem. Soc., 1950, p. 498.
42. *Feilchenfeld, H.* Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 855.
43. *Winfield, M. E. Emmet P. H.*, În: Catalysis. New York, Reinhold Pulb. Corp., **17**, 1960, p. 132.
44. *Boreskov, G. K., Dzisko V. A., Borisova M. S.* J. fiz. him., **27**, 1953, p. 1172.
45. *Dzisko, V. A., Borisova, M. S., Katarenko, N. S., Kuznețova, E.V.* Kinetika i Kataliz, **3**, 1962, p. 728.
46. *Topcieva, K. V., Topcieva, K. V., Rosolvskaia, E. N.* Neftehimia, **2**., 1962, p, 298.
47. *Antipina, T. V., Frost A. V.* J. fiz. him., **24**, 1950, p. 860.
48. *Karbosky, T. I., Henderson, M. L., Kitzen, A. M.*, Petroleum Processing, aug. 1955, p. 1214.
49. *Cerrone, M., Piatti, U., Rio, A.* Chimica e Industria, **46**, 1964, p. 1054.
50. *Ruhemarr, M. H.* În: Steiner, H. Edit. Introduction to petroleum chemicals. Londra, Pergamon Press, 1961.
51. *Baldus, R.*, Chemical Eng., **71**, nr. 26, 1964, p. 66.
52. *Davidson, N., Hayes G. E.* Chem. Eng. Progr., **54**, nr. 12, 1958, p,52.
53. Brev. amer. 2735897/1956.
54. Brev. amer. 2511453/1950.
55. *I.C.I.* Catalysts, broșură.
56. *Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C.* Gas Purification, New York, Mc Graw Hill, 1960, p, 466.
57. *Reitmeier, R. E., Fleming, H. W*; Chem. Eng. Progr., **54**, nr. 12, 1958, p. 48.
58. *Bond, G. C.* În: *Emmett, P. H.*, Catalysis, New York, Reinhold Publ. Corp., **3**, 1955. p. 109.
59. *James, L. I., Greenaway, D.* Al VI-lea congres Mondial al petrolului 1963; Nouătăți în petrol și chimie, august 1964, p. C. 66.
60. Chem. Eng. News, 22 iunie, 1964, p. 30.
61. *Sittig, M.* Petroleum. Ref, **39**, nov 1960, p. 162.
62. *Iakovlev, K. A.* Vestnik tehniceskoi i economiceskoi informații, nr. 5, 1959, p. 7.
63. *Knaus, A. I., Patton. L. I.* Chem. Eng. Progr., **57**, nr. 8, 1961, p. 57.
64. *Gallant, R. W.* Petroleum Ref. and Hydrocarbon Processing, **44** nr. 8,1965, p. 127.

Scanned with OKEN Scanner

65. *Egan, C. I., Kemp, I. D.* J. Amer. Chem. Soc., 59, 1937, p. 1264.
66. *Hodyman, C. D.* Handbook of Chemistry and Physics, 1953.
67. *Bradbury, E. I.* Ind .Eng. Chem., **44**, 1952, p. 211.
68. *Mc Daniel, A. S.*, J. Phys. Chem.,**15**, 1911, p. 587.
69. *Horiuti, J.* Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokio), **17**,1931, p. 125; Chem. Abstr., **26**, 1932, p.2,104.
70. *Maxwell, I. B.* Data Book on on Hydrocarbons, New York, van Norstrand, 1955.
71. *Caujar, L. N., Dale, L. K., Manning, S. F.* Petroleum Ref. and Hydrocarbon Processing, **44**, nr. 8, 1965, p.219.
72. *Pierson, R. H. , Flechter, A. N., Ganty, E. S. C.* Analyt Chem., **28**, 1956, p. 1218.
73. *Golbert, K. A., Formina, A. I., Alekseeva, A. V.*, Neftehimiia, **5**, 1965, p. 449.

2. PROPILENA

a. Generalităţi

Considerată mult timp ca deşeu şi valorificată în proporţie redusă în industrie pentru obţinerea alcoolului izopropilic şi a acetonei, propilena constituie în prezent o materie primă chimică importantă.

În afară de utilizarea ei pentru sinteza a numeroase produse chimice de mare tonaj, ca alcool izopropilic, acetonă şi derivaţii acesteia (metil-izobutil-cetonă etc.), glicerină, propilen-oxid, propilen-glicol, aldehidă butirică, fenol, acrilonitril etc., aproape toate folosite în industria polimerilor sintetici, propilena constituie ea însăşi un monomer avînd o reactivitate de polimerizare mai mare decît a etilenei.

O imagine a multiplelor posibilităţi de industrializare a propilenei este reprezentată în fig. I.46.

Producţia de propilenă este dependentă de cea de etilenă. Simultan cu creşterea producţiei de etilenă a avut loc şi o creştere a celei de propilenă. În ultimii ani s-au studiat regimuri tehnologice ale proceselor de cracare care să favorizeze procentul de propilenă în defavoarea celui de etilenă, utilizările propilenei căpătînd o diversitate mai mare.

După cum se observă din tabela I.36, creşterile producţiei de propilenă între anii 1960—1965 sînt cuprinse între 50 şi 100%.

Tabela I.36

Dezvoltarea producţiei de propilenă în unele ţări, 10^3 t

Ţara producătoare	1955	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1967	1968
Anglia	—	—	—	—	—	371,4[1]	—	—	—
Franţa	—	113,3	126	152,5	163	190	250	—	—
R.F.G.	—	113	142	176	220	280	—	—	500[2]
Italia	—	—	180,5	133,1	150 222[1]	230[1]	314[1]	—	—
Japonia	—	20	—	110	181	252	396	—	—
S.U.A.	635	1 134	1 224	1 185	1 360	1 680	1 724	—	—
Scandinavia	—	—	—	—	—	67[1]	—	67[1]	—
Benelux	—	—	—	—	—	141[1]	—	326[1]	—

1) Capacitate
2) Estimat

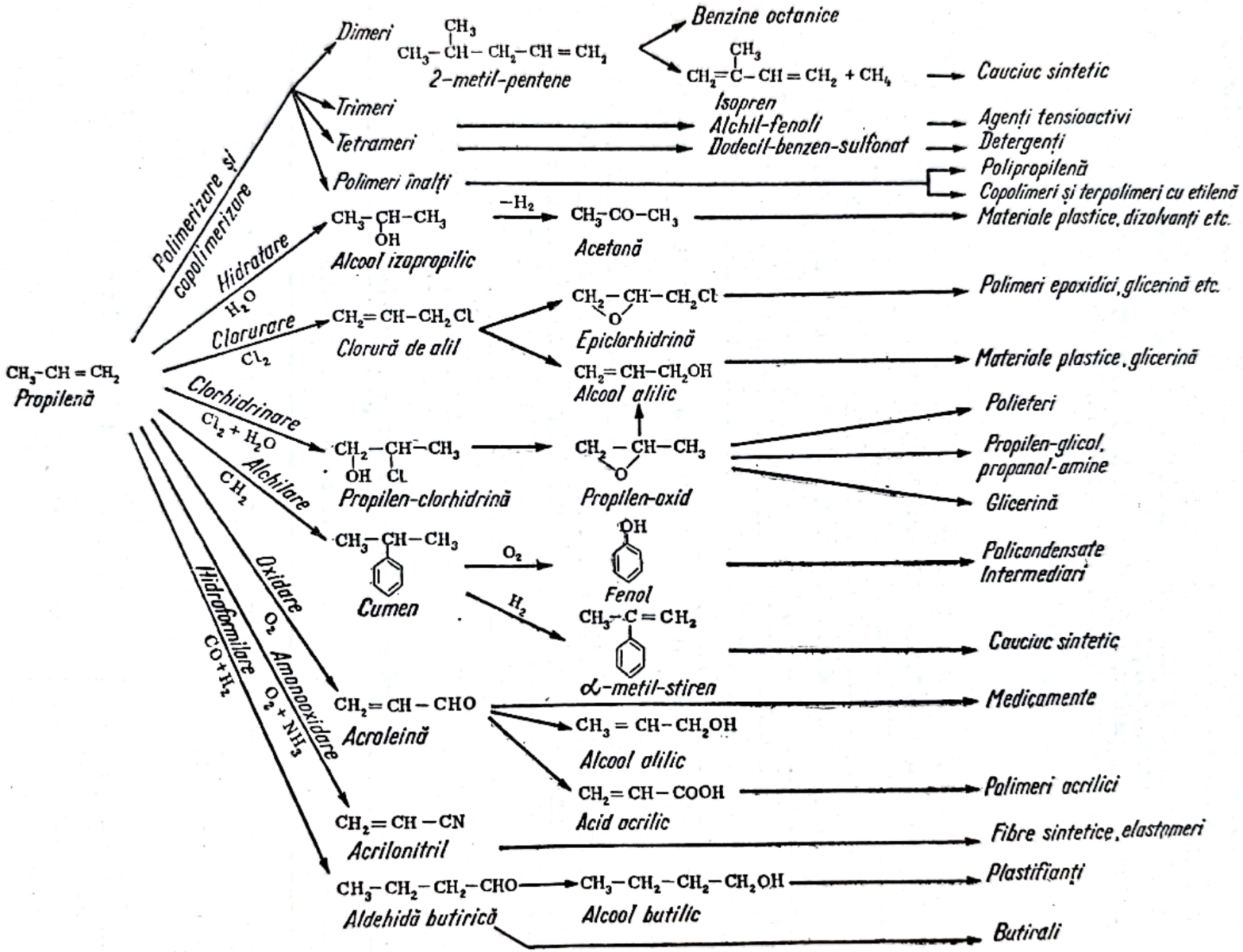


Fig. I.46. Unele căi de chimizare a propilenei.

Scanned with OKEN Scanner

Repartiția propilenei între diferitele utilizări posibile a variat în cursul anilor datorită apariției unor noi procedee sau creșterii interesului pentru produse cunoscute, dar mai puțin utilizate în trecut.

Astfel, consumul de propilenă pentru polipropilenă sau acrilonitril devine important numai după anul 1960, iar cererea de propilen-glicol pentru poliesteri, respectiv pentru poliuretani, crește foarte mult, tot după această dată [1]. În schimb, alte procedee care folosesc propilena ca intermediar au scăzut ca importanță, (de exemplu obținerea acetonei prin intermediul alcoolului izopropilic).

b. Posibilități de obținere

Propilena se formează într-un număr mare de reacții.

În industrie, propilena se obține, ca și etilena, din gazele rezultate în diferitele prelucrări petroliere cît și prin metode directe de sinteză.

Propilena este un constituent al gazelor de rafinărie, al gazelor de la cracarea propanului sau a altor fracțiuni petroliere în scopul obținerii etilenei precum și al gazelor de la sinteza Fischer-Tropsch cu catalizatori de cobalt și de fier; din aceste surse, propilena se separă prin procedee fizice.

Propilena se poate obține și prin metode directe:

— dehidrogenarea catalitică a propanului;

— piroliza *n*-butanului;

— deshidratarea alcoolului *n*-propilic sau izopropilic, care însă nu se aplică industrial.

Piroliza butanului (care se realizează la circa 650°C, cu randamente de circa 30% în propilenă) nu poate fi considerată rațională nici din punct de vedere tehnic, nici economic, deoarece recurge la o materie primă susceptibilă de valorificare superioară (la butadienă).

Reacția de dehidrogenarea omogenă a propanului

$$CH_3—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH{=}CH_2 + H_2$$

necesită un aport de energie mai mare decît reacția de cracare

$$CH_3—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_4$$

și anume, pentru ruperea legăturii C—H sînt necesare circa 87 kcal/mol, iar pentru ruperea legăturii C—C circa 58 kcal/mol.

Din această cauză, pentru obținerea propilenei din propan sînt necesari catalizatori de dehidrogenare. Deoarece propilena se formează și în alte reacții și se găsește în cantitate suficientă în gazele de cracare, dehidrogenarea catalitică a propanului nu mai are importanță industrială.

Deshidratarea alcoolului *n*-propilic sau izopropilic:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CHOH \longrightarrow CH_3—CH{=}CH_2 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

cum şi reacţia de deshidratare a eterului izopropilic care se formează ca produs secundar la hidratarea propilenei în alcool izopropilic, prezintă importanţă astăzi numai în scop preparativ. Se folosesc catalizatori uzuali de deshidratare, ca acid fosforic, fosfat şi pirofosfat de mangan, oxid de aluminiu etc.

În laborator propilena se obţine prin deshidratarea alcoolului propilic sau izopropilic pe argilă la 350—450°C [2] sau pe gel de silice la 450—500°C[3].

Ca agent de deshidratare se poate folosi şi acidul fosforic [4,5].

La deshidratare, conversiile sînt de 99% la 300°C şi de 99,8% la 400°C; datele termodinamice sînt tratate în literatura de specialitate [6].

★

Astăzi, toată producţia de propilenă este de origine petrochimică. Aceasta este valabil pentru toate ţările industriale [7]. Sînt două surse principale de obţinere a propilenei: gazele de rafinărie de la cracarea termică şi catalitică a produselor petroliere şi gazele de reacţie de la fabricarea etilenei prin cracarea propanului sau a fracţiunilor mai grele de petrol.

Conţinutul în propilenă al acestor gaze, în% vol. este următorul [8]:

— gaze reziduale de rafinărie	9;
— gaze de la cracarea catalitică	6,8;
— gaze de la cracarea propanului	8;
— distilat de cracare	15.

Din aceste surse, propilena concentrată rezultă ca urmare a unor operaţii de separare.

1) **Separarea propilenei din gazele de rafinărie.** Compoziţia gazelor de rafinărie obţinute în diferite procese de prelucrare a ţiţeiului a fost discutată în cadrul etilenei.

Pentru separarea propilenei se aplică aceleaşi procedee ca şi în cazul separării etilenei, cu diferenţa că propilena se separă mai uşor. Procedeul uzual este distilarea fracţionată a gazelor într-una din instalaţiile folosite curent în industrie, de exemplu, într-o instalaţie de comprimare-condensare Linde cu coloane în cascadă [9].

Fracţiunea de propilenă care rezultă poate avea 40—80% propilenă şi se poate folosi ca atare pentru sinteza alcoolului izopropilic, a cumenului, a nonenului şi a dodecenului. Pentru alte sinteze (de exemplu sinteză oxo, oxidare la acroleină sau acrilonitril) este necesară sau se preferă o concentraţie mai mare iar pentru polipropilenă se cere o propilenă de mare puritate.

Separarea propilenei pure din fracţiunea propan-propilene se efectuează ca şi la cracarea pentru etilenă, descrisă anterior.

Celelalte procedee de separare, cum ar fi absorbţia, desorbţia, hipersorbţia şi chemosorbţia se aplică în mică măsură în cazul propilenei. Separarea fracţiunii C_3 prin hipersorbţie este mai uşoară decît separarea fracţiunii C_2; ca presiunea de 1 at, capacitatea de reţinere a cărbunelui pentru propan este mai mare decît pentru etan [10].

2) **Dirijarea procesului de cracare a hidrocarburilor în sensul creşterii conţinutului de propilenă.** Majoritatea procedeelor de piroliză a diferitelor produse petroliere în scopul obţinerii etilenei alături de care propilena rezultă totdeauna în cantitate mai mare sau mai mică ca produs secundar, pot fi dirijate în sensul măririi procentului de propilenă. Piroliza în vederea obţinerii propilenei se caracterizează printr-o transformare mai puţin adîncă a hidrocarburilor reactante decît în cazul obţinerii etilenei, în care o parte din etilenă se formează ca rezultat al unor reacţii secundare.

Instalaţiile de piroliză sînt cele descrise la etilenă.

În cazul pirolizei propanului, cantitatea maximă de propilenă se obţine la 810°C. Pînă la această temperatură, cantităţile de propilenă şi de hidrogen sînt aproximativ echivalente, ceea ce indică predominarea reacţiei de dehidrogenare. La temperaturi mai înalte, conţinutul în propilenă scade, pe cînd cel în hidrogen creşte; acest fapt constituie o dovadă că propilena reacţionează mai departe cu punerea în libertate a hidrogenului.

Conţinutul în propilenă al gazelor rezultate în diferite procedee de piroliză în scopul obţinerii etilenei este dat în tabela I.24 (v. pag. 60).

În cazul în care se foloseşte ca materie primă o fracţiune lichidă, temperatura de lucru trebuie coborîtă cu atît mai mult cu cît masa moleculară a hidrocarburilor este mai mare. În general, în instalaţiile de cracare a hidrocarburilor în care se urmăreşte obţinerea concomitentă a etilenei şi propilenei, raportul etilenă-propilenă poate fi micşorat cu atît mai mult cu cît temperatura de lucru este mai joasă şi concentraţia aburului este mai mare. Limitele de variaţie sînt însă strînse; în cazul temperaturii intervalul de lucru pentru o hidrocarbură dată este de circa 10°C, iar conţinutul în abur poate varia cu +5%. Datorită acestor variaţii, valoarea raportului etilenă-propilenă se poate modifica cu ±15%.

3) **Producerea propilenei pure.** În dispunerea normală a coloanelor din instalaţia de separare a olefinelor (v. fig. I.34) fracţiunea C_3 iese din coloana de depropanizare secundară la temperatura mediului ambiant şi la o presiune de 10—15 at, sub formă de amestec de propan cu propilenă, conţinînd mici cantităţi de etilenă, etan şi hidrocarburi C_4. Pentru unele destinaţii, mai ales dacă raportul propilenă-propan în gazele care se introduc în instalaţii este mare, acest amestec poate fi adecvat pentru alimentarea instalaţiei de transformare a propilenei. În alte cazuri, în special pentru polimerizare, mai este necesară încă o fază de separare.

Separarea propilenei de propan se efectuează greu, deoarece diferenţa între temperaturile lor de fierbere este de numai 5,6°C (—47,7°C la propilenă şi —42,07°C la propan la 760 mmHg).

Volatilitatea propilenei fiind mai mare decît a propanului, în special la temperaturi joase, separarea lor se poate realiza prin distilare la temperaturi şi la presiuni joase, în coloane cu un număr mare de talere teoretice, la un raport mare de reflux şi prin aplicarea principiului pompei de căldură. O separare mai uşoară se realizează prin distilare azeotropă cu amoniac, dar din cauza unor inconveniente evidente soluţia aceasta nu s-a extins.

Scanned with OKEN Scanner

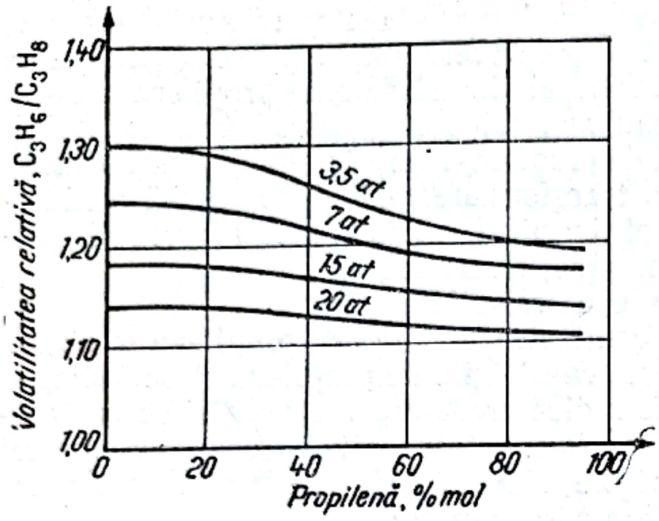


Fig. I.47. Volatilitatea relativă a amestecurilor propan-propilenă.

Pentru obținerea unei fracțiuni C_3 cu un conținut de sub 2%C_2 și C_4 este suficientă o distilare fracționată, realizată de obicei în două coloane dispuse în serie, fiecare cu cîte 30—40 talere practice. În general este necesară deetanizarea aproape completă, urmată — pentru unele utilizări — de îndepărtare a apei, a bioxidului de carbon și a metil-acetilenei.

Într-o primă coloană se îndepărtează produsele mai ușoare utilizîndu-se răcirea condensatorului cu reflux de propilenă, după care se poate efectua separarea finală a propanului din propilenă într-o coloană, de preferință împărțită în două secțiuni și funcționînd la temperatura mediului ambiant.

Separarea pentru obținerea unei propilene de 99,5%—99,7% este dificilă, volatilitățile relative propan-propilenă fiind joase (1,07 la 10 at), mai ales la 15—20 at, presiune de lucru necesară pentru a putea folosi răcirea cu apă (fig. I.47). Adăugarea unui agent de distilare extractivă inversează raportul normal de volatilități, obținîndu-se la vîrful coloanei fracțiunea bogată în propan, iar la baza coloanei fracțiunea bogată în propilenă (tabela I.37). Cu toată separarea efectivă, costurile suplimentare cresc cu circa 30% și fac operația neeconomică.

Tabela I.37

Efectul dizolvanților asupra volatilității relative a fracțiunii propilenă-propan, la 28°C

Dizolvantul	Propilenă în amestec % mol.	Volatilitatea relativă C_3H_8/C_3H_6
Fără dizolvant	100	0,83—0,87
Acetonă	40	1,03
Furfurol	15—18	1,19
Furfurol cu 4% apă	12—15	1,23
Acrilonitril	26—34	1,29
Acetonitril	14—19	1,35
Acrilonitril: acetonitril, 50:50	15—25	1,72

Desfășurarea separării depinde și de cantitatea de propilenă care trebuie recuperată ca produs de înaltă puritate. La alimentarea unui amestec pro-

pan-propilenă, 1:1 în raport cu o recuperare de 90%, necesarul relativ de talere este următorul:

Recuperare, %	*Necesar relativ*
90	1,00
80	0,90
70	0,84
60	0,80

Cum însă debitele cresc cu scăderea cantităţii recuperate — pentru un produs dat — economiile rezultate din reducerea numărului de talere sînt depăşite de dimensiunile mari ale aparatelor.

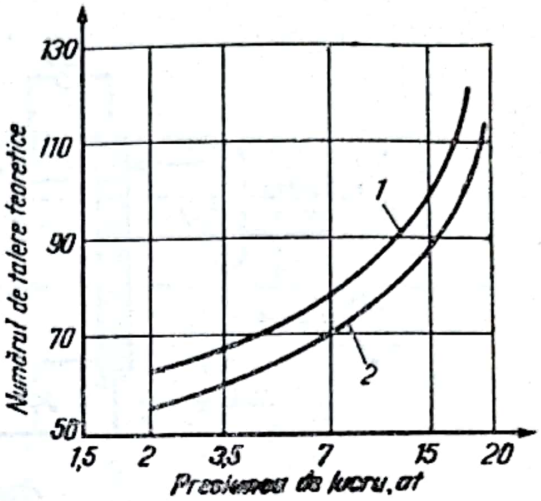


Fig. I.48. Necesarul de talere teoretice pentru separarea C_3H_6—C_3H_8 :
1 — 40% C_3H_6 în alenă; *2* — 60% C_3H_6 în alenă.

Pentru cazul unei recuperări a 90% propilenă de 99%, la un reflux de 1,2 faţă de refluxul minim la număr infinit de talere, în fig. I.48 se reprezintă numărul de talere teoretice necesare, în funcţie de presiunea de lucru. Valoarea refluxului menţionată este optimă pentru separări de hidrocarburi uşoare deoarece la încercări pe coloane de fracţionare propan-propilenă s-au determinat eficacităţi de taler 100% şi peste, necesarul rezultat din fig. I.52 poate fi considerat ca reprezentînd numărul de talere reale, dacă contactarea vapori lichid este corect realizată. De asemenea, din fig. I.52 reiese faptul că presiunea de lucru prezintă importanţă şi că poate fi justificată o anumită răcire pentru coborîrea presiunii sub cea impusă de temperatura apei de răcire.

Cele două tipuri principale de fracţiune C_3 sînt 40—60% propilenă (provenită din gaze de rafinărie sau de la piroliza propanului) şi > 90% propilenă (provenită de la piroliza fracţiunilor mai grele).

Variabila principală a procesului de separare este presiunea de lucru. La circa 20 at, refluxul poate fi condensat cu apă de răcire. Pe baza datelor din fig. I.48 sînt necesare 110—130 talere practice; la o alimentare cu 43% propilenă, 54% propan, 3%C_4 din considerente constructive, se realizează montajul din fig. I.49, cu două coloane legate în serie, prima cu 68 talere teoretice, iar a doua cu 78 talere teoretice [11]. Se obţine o propilenă brut cu 50 p.p.m. apă şi 50 p.p.m. etan.

La presiuni de 7—15 at, se preferă montajul din fig. I.50; după îndepărtarea impurităţilor acide prin spălare cu soluţii alcaline se foloseşte un ciclu de recomprimare a vaporilor pentru condensarea refluxului. Vaporii din capul coloanei sînt comprimaţi şi apoi condensaţi ca mediu de încălzire pentru fierbătorul coloanei [11].

În aceste condiţii se poate folosi o singură coloană cu 80—100 talere teoretice, volatilitatea relativă fiind cuprinsă între 1,16 şi 1,22. Adesea, operaţia de comprimare este integrată într-un sistem de răcire cu propilenă

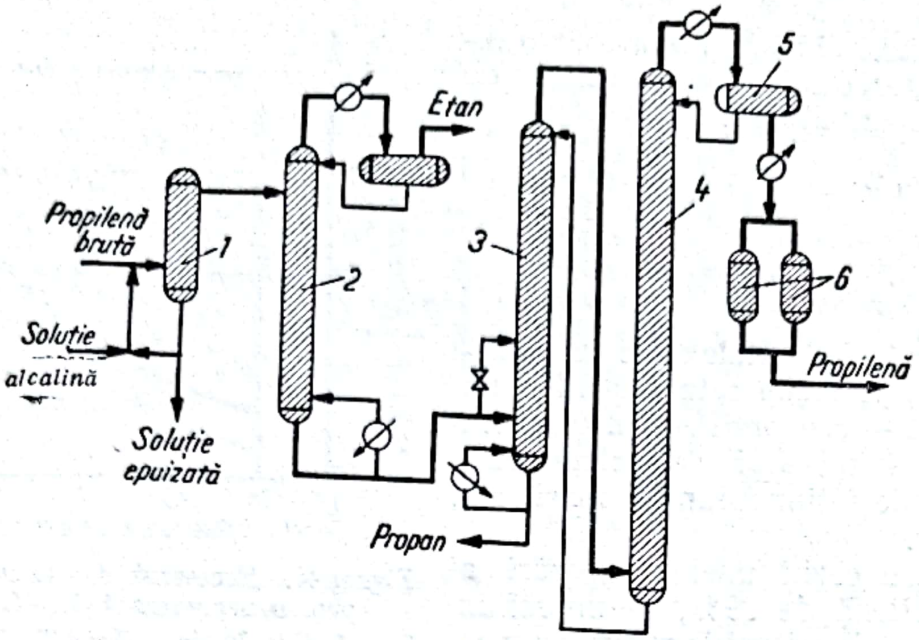


Fig. I.49. Schema purificării propilenei cu două coloane:
1 — coloană de desulfurare; *2* — coloană de deetanizare; *3,4* — coloane de distilare; *5* — schimbător de căldură; *6* — vase de uscare.

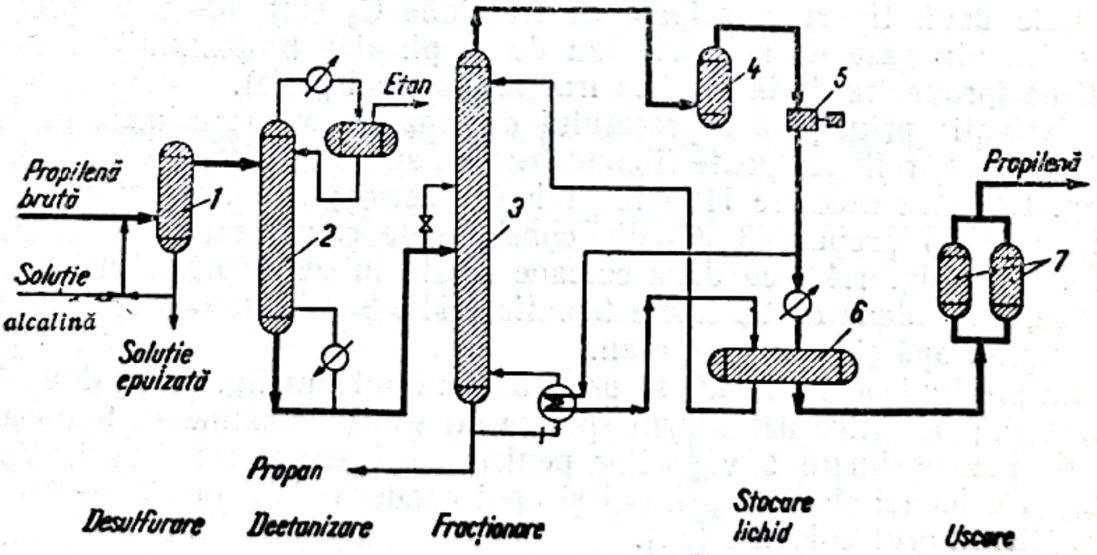


Fig. I.50. Schema purificării propilenei cu comprimarea vaporilor:
1 — coloană de desulfurare; *2* — coloană de deetanizare; *3* — coloană de fracționare; *4* — schimbător de căldură; *5* — compresor; *6* — rezervor de depozitare; *7* — vase de uscare.

Scanned with OKEN Scanner

folosit în alte unităţi. În tabela I.38 se dau costurile relative aproximative

Tabela I.38

Costurile relative ale recuperării propilenei de 99% (25 000 t/an propilenă, recuperare 90%)

Caracteristici	Alimentare propan: propilenă 50: 50			Alimentare propan-propilenă 10:90
	I	II	III	
Presiunea de distilare, at	7	15	20	20
Talere reale	70	90	120	70
Distanţa între talere, cm	46	41	46	46
Diametrul coloanei, m	1,65	1,80	1,95	1,65
Puterea compresorului, CP	1 100	500	—	—
Consumul de abur, t/h	0	0	6,1	49
Consumul de energie electrică, kW	20	25	35	20
Costul de fabricaţie relativ	100	89	72	40

pentru diferite condiţii de lucru. Pentru o alimentare cu conţinut peste 90% propilenă, ridicarea la 99%, realizată într-un montaj ca cel reprezentat în fig. I.50 dar cu o singură coloană, cheltuielile sînt mult mai mici decît în cazul alimentării unei propilene cu un conţinut de numai 50% [12].

Pe lîngă fazele de distilare menţionate, mai sînt necesare şi alte măsuri pentru a îndepărta compuşii nesaturaţi din curentul de C_3, mai ales metil-acetilena şi propandiena. Aceste substanţe se pot hidrogena catalitic, într-un mod asemănător celui în care se îndepărtează acetilena la producerea etilenei pure, introducîndu-se în gaz un curent mic de hidrogen. În tabela I.39 sînt date condiţiile de lucru [13].

Tabela I.39

Condiţii de hidrogenare a impurităţilor acetilenice din propilenă

Condiţii de lucru	Valoarea
Temperatura de intrare, °C	50—180
Temperatura de ieşire, °C	50—180
Presiunea, at	20
Viteza de volum, vol/vol.h	5 000
Conţinutul în acetilenă la intrare, p.p.m.	—
Conţinutul în acetilenă la ieşire, p.p.m.	—
Conţinutul în metil-acetilenă la intrare, p.p.m.	4 000
Conţinutul în metil-acetilenă la ieşire, p.p.m.	50

Metil-acetilena se hidrogenează uşor în propilenă însă propadiena reacţionează mai greu. În unele cazuri poate fi necesar să se prevadă două faze de hidrogenare, prima la intrarea în coloana de separare a fracţiuni C_3 şi alta finală asupra produsului rezultat din această coloană.

Scanned with OKEN Scanner

O hidrogenare eficace a acetilenelor conţinute în fluxul de propilenă se realizează în fază lichidă, la temperaturi joase, 20—50°C şi 12—30 at. Coloana de reacţie conţine un catalizator pe bază de paladiu depus pe alumină, peste care curge propilena lichidă, împreună cu un curent de hidrogen [14].

La uscarea propilenei pure se folosesc site moleculare de 3 Å superioare celor de 5 Å, care reţin cantităţi prea mari de bioxid de carbon la regenerare şi implică consum mai mare de azot pentru îndepărtarea bioxidului de carbon cum şi recirculări de propilenă [15]. Se atinge un conţinut în apă de sub 10 p.p.m.

Propilena nu este toxică; în concentraţie mare are acţiune asfixiantă. Concentraţia maximă admisibilă în aer este de 400 p.p.m.

Propilena se depozitează în recipiente de presiune, ferite de razele solare, la distanţă de surse de căldură.

c. Indici tehnico-economici

Calcularea preţului de cost şi a rentabilităţii producerii propilenei constituie o problemă dificilă din cauza obţinerii simultane în reacţiile de cracare a mai multor produse valorificabile pe cale petrochimică (etilenă, propilenă, uneori butadienă), pe lîngă o cantitate de gaze reziduale care au valoare de combustibil.

Repartizarea costurilor de producţie între substanţele rezultate este îngreuiată de faptul că uneori propilena sau fracţiunea C_4 nesaturată nu pot fi valorificate la întreaga capacitate produsă la locul fabricaţiei. De asemenea dacă transportul la distanţe mari este prevăzut altfel decît pe conductă devine nerentabil.

Din această cauză calculul preţului de cost al propilenei rămîne într-o anumită măsură o problemă de circumstanţe locale, depinzînd de preţul cu care sînt obţinute celelalte produse.

Se pare că încă mult timp în viitor, sursa principală de propilenă o vor constitui gazele de rafinărie şi cele rezultate de la cracarea fracţiunilor petroliere, în vederea obţinerii etilenei. Fiind un produs asociat, producţia de propilenă nu poate fi dirijată strict în concordanţă cu cererile de consum. Pentru viitorul apropiat, în multe ţări va exista un disponibil de propilenă superior cererilor. De aceea, este raţional să se axeze cît mai multe sinteze pe propilenă.

Indici de calitate ai produsului. Indicii de calitate ai propilenei sînt condiţionaţi de utilizări. Pentru unele sinteze organice se foloseşte direct fracţiunea C_3, fără îndepărtarea propanului.

Propilena folosită pentru polimerizare trebuie să satisfacă mai multe condiţii foarte severe din cauza reactivităţii deosebite a catalizatorului. Impurităţile ca O_2, CO, CO_2, H_2O şi compuşi cu sulf trebuie îndepărtate cu rigurozitate. Alte olefine, care pot avea de asemenea o acţiune nocivă, trebuie îndepărtate. În tabela I.40 sînt date condiţiile de calitate pe care trebuie să le îndeplinească propilena pentru diferite utilizări.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.40

Compoziția propilenei folosită pentru diferite utilizări

Compoziție	Polipropilenă	Acrilonitril	Cumen	Octanol	Propilen-glicol
Propilenă, % greut.	99,5—99,7	min 90	30,4	min 93	99,5
Etilenă, %	—	max. 0,2	0,8	—	—
Acetilenă, p.p.m.	max. 10	max. 0,2%	—	—	10
Olefine, p.p.m.	max. 10	0,5%	0,3% butilenă	—	10
Propan, %	—	—	68,5	7	—
Hidrocarburi $C_2 + C_3$, %	max. 0,5	—	—	—	—
Oxigen, p.p.m.	max. 15	—	—	—	5
Hidrogen, p.p.m.	max. 5	—	—	—	max. 10
$CO_2 + CO$, p.p.m.	max. 10	—	—	—	max. 10
Azot, p.p.m.	max. 10	—	—	—	max. 10
Apă, p.p.m.	max. 10	—	—	—	max. 10
Compuşi cu sulf, p.p.m.	max. 5	max. 20	H_2S 25 mg/Nm³	—	max. 5
Umiditatea, mg/Nm³	—	—	max. 0,2	—	—
C_4, %	—	0,5	—	—	—

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale propilenei sînt date în tabela I.41 [11].

Tabela I.41

Principalele constante fizice ale propilenei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	42,078
Temperatura de topire, °C	—185,25
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	—47,70
Volumul molar, Nm³/kmol	21,96
Densitatea în raport cu aerul	1,49
Limitele de explozie în aer la 20°C şi 760 mm Hg, % vol:	
—inferioară	2,0
—superioară	11,1
Temperatura de autoaprindere, °C	455
Presiunea critică, at	45,6
Temperatura critică, °C	91,9
Densitatea critică, g/ml	0,223
Căldura de topire:	
cal/mol	717,6
cal/g	16,7
Căldura de ardere la 25°C şi la presiune constantă:	
kcal/mol	460,488
cal/g	10 942,3

Tabela I.41 (continuare)

Constanta	Valoarea
Căldura de formare, kcal/mol	4,88
Entropia de formare, cal/grd.mol	63,80
Energia liberă de formare, kcal/mol	14,990
Viscozitatea absolută, cP:	
la 150°C	1,29
la 100°C	0,37
Solubilitatea la 20°C şi presiunea normală, cm³ propilenă în cm³ dizolvant:	
apă	44,6
etanol	1 250
acid acetic	524,5
Factorul de compresibilitate la 0°C şi 760 mm Hg	0,981

În literatura de specialitate sînt date diagrama Mollier [16, 17], cum şi diagramele p-V, T-S şi I-S. [18].

Ecuaţia:

$$\lg p = 6{,}81960 = \frac{785}{247 + t},$$

în care presiunea p este dată în Hg, iar temperatura în °C, indică presiunile de vapori în domeniul —120...+150°C, iar ecuaţia următoare dă presiunea de vapori pentru intervalul +15°C pînă la punctul critic.

$$\lg p = 4{,}335868 - \frac{977{,}553}{T}$$

unde presiunea p este dată în at, iar temperatura T în °K.

Căldura specifică a propilenei lichide variază între 0,524 la —180°C şi 0,519 kcal/kg. grd la —50°C.

Căldura specifică a propilenei gazoase la 1 at este dată în tabela I.42.

Alte constante sînt reprezentate în fig. I.34—I.42.

Tabela I.42

Variaţia căldurii specifice cu temperatura pentru propilena gazoasă (p = 1 at)

Temperatura °C	Căldura specifică, kcal/kg . grd	Temperatura °C	Căldura specifică kcal/kg . grd
20	0,339	300	0,592
0	0,352	400	0,658
20	0,386	500	0,715
50	0,390	600	0,764
100	0,483	700	0,808
150	0,476	800	0,846
200	0,517	900	0,878
250	0,555	1 000	0,907

Scanned with OKEN Scanner

e. Metode de analiză

Metodele chimice de dozare a propilenei se bazează pe reacţia dublei legături:

— absorbţie în soluţia de bromură-bromat sau brom în cloroform şi titrare iodometrică [19];

— absorbţie în acid sulfuric 87% [20];

— microdeterminare prin absorbţie în amestec de acetat şi azotat de mercur (II) [21];

— precipitare cu bioxid de sulf în prezenţa etil-benzenului sub formă de polipropilen-sulfonă [22].

Metodele fizice cele mai importante sînt:

— adsorbţie fracţionată pe cărbune activ şi desorbţie în vid [22];

— cromatografie de gaze [23];

— spectroscopie de absorbţie în infraroşu [24];

— spectrografie de masă [25].

Principala metodă analitică folosită la fabricarea propilenei este cromatografia de gaze aplicată la amestecuri propan-propilenă pentru polimerizare [26—27], la produsele de piroliză (coloană cu 1,5% scalan pe cărbune, gaz purtător heliu) [28], cît şi la amestecurile complexe de hidrocarburi C_1—C_4 saturate şi nesaturate în care apare propilena în diferite concentraţii [29—32]. În literatura de specialitate sînt indicate volumele relative de retenţie, coeficienţii de repartiţie gaz-lichid [29] cum şi diferite variante de analiză cromatografică cu dimetil-sulfolan pe cărămidă refractară [35], sebacat de di-2-etilhexil sau tri-metalil fosfat [36], triizobutilenă pe celite [37].

Pentru valori de pînă la 0,5% metil-acetilenă şi propadienă se poate deasemenea folosi cromatografia de gaz [38—40]; metoda cromatografiei de gaz pentru dozarea hidrocarburilor C_4 poate fi şi automatizată [39]. Valori de $2—5 \cdot 10^{-4}\%$ oxigen şi oxid de carbon pot fi dozate prin cromatografie de gaz, prin dezlocuire frontală [42].

Natura impurităţilor din propilenă se poate determina prin spectroscopie în infraroşu cuplată cu cromatografia de gaz [40].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Eng. News, 13 mai, 1963, p. 93.
2. *Washburn, A.* Ind. Eng. Chem. Analyt., **15**, 1943, p. 543.
3. *Saakin, B.* **67**, 1934, p. 393.
4. *Rollett, M., Maurer-Stroh, W.* Ber. **73**, 1940, p. 741.
5. *Ormady, E.C., Craenn., E.* J. Soc. Chem. Ind., **43**, 1930, p. 49.
6. *Uhlir, A., Uhlirova, I., Ilinski, I.*, Chem. průmysl, **1,14**, 1964, p. 470.
7. *Ponder, C. T.* Hydrocarbon Procesing., **40**, nr. 3, 1961, p. 125.
8. *Sherwood P.*, Petroleum Ref., **27**, nr. 5, 1964, p. 226.
9. *Dudenbastell, B. T., Priestley, W.* Ind. Eng. Chem., **48**, nr. 9, 1956, p. 55 A.
10. *Debie, N. C.* Tehnologia petrochimică. Bucureşti, Editura tehnică, 1961.
11. *Haines, H.* Ind. Eng. Chem., **55**, 1963, p. 30.

Scanned with OKEN Scanner

12. *Sherred, I. A., Fair, I. R.* Ind. Eng. Chem., **51**, 1959, p. 249.
13. *Kohl, A. L., Riesenfeld, F.G.* Gas purification. New York, Mc. Graw Hill, 1960, p. 466.
14. *Krönig, W.* Erdöl und Kohle, **15**, 1962, p. 176.
15. *Mc. Conell ,I. A.*, Petroleum Ref., **42** ,nr. 12 ,1963, p. 97.
16. *Maxwell, B. I.* Data book on hydrocarbons, New York, D. Van Nostrand Co.,1955.
17. *Stephen, K., Sherer, G.* Chem. Ing. Technik, **32**, 1961, p. 417.
18. *Lehmann, H.* Chem. Technik, **14**, 1962, p. 132.
19. *Davis,L.* Ind. Eng. Chem. Analyt., **3**, 1931, p. 109.
20. *Davis, L. Quiggle, M.* Ind. Eng. Chem. Anal., **2**, 1930, p. 39.
21. Pyke, *M.* Anal. Chem., **19**, 1947, p. 66.
22. *Ibing, R., Schacht, B.* 77/79, 1944/1946, p. 543.
23. *Peters, I., Lohman, N.* Ang. Chem. Beih. **25**, 1935, p. 11.
24. *Phillips, G.* Gas Chromatography Butterworth Scientific Publ. Londra, 1956, p. 83, 84.
25. *Seyfried, H., Hastings, A.* Analyt. Chem., **19** 1947, p. 300.
26. *Dudenbastell, B. F., Priestley, W.* Ind. Eng. Chem., **49**. 1957, p. 99 A.
27. *Dudenbastell, B. F., Priestley, W.* Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 55 A; *Pollak, P., Uns, O.* Analyt. Chem. **37**, 1965, p. 167.
28. *Mc. Nesby, I. R., Gordon, A. S.* J. Chem. Phys., **25**, nr. 9, 1956, p. 582.
29. *Aivazov, B. V., Viakindrev, D. A.* J. Prikl. Him. **26**, 1953, p. 505.
30. *Gaylor, V. F., Jone, C. A.* Abstr. in Appl. Spectr., **11**, nr. 3, 1957, p. 141.
31. *Golbert, K. A., Alexeeva, D. V.* Zavodskaya Lab., **24**, nr, 6, 1958, p. 688.
32. *Smith, B., Olshon, R.* Acta Chem. Scand., **17** nr.2, 1963, p. 436.
33. *Wolf, F., Teunov, W.*, Kolloid. Z., **166**, 1959, p. 38.
34. *Wirth, M. M.* J. Chromatogr., **1** 1958, p. XXIV.
35. *Kelms, C, C., Noreau, S. D.*, Oil a Gas J., **55**, nr. 15, 1957, p. 146.
36. *Zakail, D. D.* Analyt Chem., **32**, nr. 9 1960, p. 1107.
37. *Barnard, J. A.* Trans. Faraday Soc., **53**, nr. 11, 1957, p. 1423.
38. *Heuschkel, G.* Erdöl u Kohle, **13**, 1960, p. 98.
39. *Hough, G.*, Grossby. *A. W.* Chem. Products, **23**, 1960, p. 249.
40. *Liberty, A., Costa, G., Pauluzii, E*, Chimica e Industria, 38, nr. 8, 1955, p. 674.
41. *Mirzaianov, V. S., Berezkin, V. G.* Neftehimia, **4**, nr, 4, 1964, p. 641.

3. α-OLEFINE SUPERIOARE

A 1-BUTILENA

a. Generalităţi

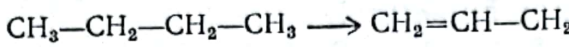
Deşi apare în cantităţi importante ca intermediar la sinteza butadienei, numai cantităţi mici de 1-butilenă ($CH_2 = CH—CH_2—CH_3$) se folosesc ca atare. Cea mai mare parte din 1-butilena separată în cursul purificării fracţiunii C_4 este dirijată spre dehidrogenarea ulterioară la butadienă. Cu toate acestea, 1-butilena este un monomer potenţial, dispunînd de o largă bază de materii prime. Din homopolimerul izotactic, cu temperatura de fierbere de 120—130°C se obţin filme cu rezistenţă mecanică bună. Copolimerizarea cu etilenă duce la materiale cu caracteristici bune la temperaturi joase. Recent, pe bază de 1-butilenă a început fabricarea de 1,2-butilen-oxid. Pînă în prezent, utilizările enumerate au un caracter restrîns.

Industrial, 1-butilena se obţine exclusiv din produsele de dehidrogenare a *n*-butanului.

b. Posibilităţi de obţinere

Dintre numeroasele metode generale de obţinere a α-olefinelor vor fi enumerate doar cele care prezintă interes industrial sau preparativ deosebit.

Dehidrogenarea catalitică sau termică a *n*-butanului duce la un amestec de butene, printre care şi izomerul 1:



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_2=CH—CH_2—CH_3+H_2$$

Cele două butilene izomere trec în 1-butilenă, în prezenţă de catalizatori de exemplu alumină, la timpi de contact de circa 1 s. amestecul la echilibru avînd compoziţia menţionată în tabela I.43, fără a se forma izobutilenă [1].

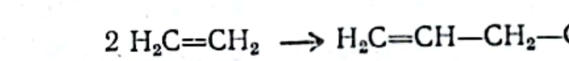
Tabela I.43

Compoziţia amestecului la echilibru al butilenelor

Temperatura °C	1-Butilenă %	2-Butilene %
25	3	97
200	13	87
500	30	70
700	38	62

Se descrie de exemplu un catalizator cu 20% Cr_2O_3 de $\gamma—Al_2O_3$, pe care, la viteze de volum de 400 h^{-1}, 2-butilena trece într-un amestec de echilibru cu circa 37% 1-butilenă la circa 600°C [2].

Dimerizarea etilenei cu catalizator Ziegler [amestec de $(C_2H_5)_2AlCl$ şi $C_2H_5AlCl_2$] în prezenţă de fosfine şi compuşi cu nichel [$Ni(CO)_4$] la 25—30 at şi circa 150°C duce la amestec de butilene, cu conţinut mai mare în 1-butilene [3—5]:

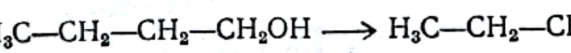


$$2\ H_2C=CH_2 \longrightarrow H_2C=CH—CH_2—CH_3$$

În mod asemănător se pot folosi catalizatori oxidici (NiO 4% pe suport de silice-alumină) la circa 20 at şi circa 60°C [6].

Deshidratarea butanolilor duce în general la formarea unui amestec de izomeri la echilibru; se pot realiza însă condiţii în care izomerul 1 predomină.

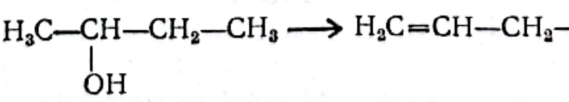
Astfel, din *n*-butanol:



$$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2OH \longrightarrow H_3C—CH_2—CH=CH_2 + H_2O$$

pe catalizator de $\gamma — Al_2O_3$, la 300—400°C şi la viteze de volum de 1 h^{-1} se obţine 1-butilenă în proporţie de 91—93% [7—9]. Prin realizarea reacţiei în mediu de săruri topite la 340°C în $NaCl—ZnCl_2$ se obţin conversii de 66% şi randamente în 1-butilenă de 98% [10].

Pe catalizator de oxid de toriu la 350—450°C, şi la un timp de contact de 0,1—0,5 s 2-butanolul trece în 1-butilenă de 93% puritate [11]:



$$H_3C—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2—CH_3 \longrightarrow H_2C=CH—CH_2—CH_3 + H_2O$$

1-Butilena de foarte înaltă puritate se poate obţine prin metode speciale, cum ar fi descompunerea tributil-borului [12].

Scanned with OKEN Scanner

c. Tehnologie

1-Butilena se obţine din fracţiunea C_4 a produselor de dehidrogenare termică sau catalitică a butanilor.

Ea se izolează în două puncte în fluxul prelucrării produselor de dehidrogenare a butanului pentru obţinerea butadienei: după prima treaptă de hidrogenare şi la purificarea butadienei.

O compoziţie tipică de fracţiune C_4 de la treapta I de dehidrogenare a butanului este dată în tabela I.44.

Tabela I.44

Compoziţia tipică a fracţiunii C_4 de la dehidrogenarea butanului

Componentele	Temperatura de fierbere la 760 mmHg °C	Compoziţia % greut.
n-Butan	—0,5	76,3
1-Butilenă	—6,3	8,0
cis-2-Butilenă	+3,6	7,0
trans-2-Butilenă	+0,9	7,0
1,3-Butadienă	—4,4	1,5
Hidrocarburi C_3	—	0,2

În tabela I.45 sînt date volatilităţile relative ale componentelor cu

Tabela I.45

Volatilităţi relative

Componentele	Condiţiile	
	51,6°C 7 at	40,1°C 7 at
Izobutan	1,14	1,209
Izobutilenă	1,00	1,070
1-Butilenă	0,98	1,046
1,3-Butadienă	0,97	1,000
n-Butan	0,86	0,871
trans-2-Butilenă	0,82	0,843
cis-2-Butilenă	0,78	0,776

temperatura de fierbere cea mai apropiată de 1-butilenă în raport cu izobutilena. Volatilităţile relative apropiate fac dificile aceste separări, care necesită un număr mare de talere teoretice (tabela I.46). De aceea se recurge la

Tabela I.46

Minimul de talere teoretice necesare pentru obţinerea de hidrocarburi de 98% puritate

Sistemul	Volatilitatea relativă	Talere teoretice
Izobutan-1-butilenă	1,155	54
Izobutilenă-1-butilenă	1,022	374
1-Butilenă-butadienă	1,046	177
n-Butan-1-butilenă	1,12	42
1-Butilenă-*trans*-2-butilenă	1,24	35

separarea chimică (absorbţia izobutilenei în acid sulfuric de 65%) şi la distilări azeotrope sau extractive. [13—15].

În fig. I.51 este reprezentată schema instalaţiei de separare a amestecului izobutan-1-butilenă [15].

Amestecul se spală cu soluţie alcalină pentru eliminarea compuşilor cu sulf, apoi este prefracţionat într-o fracţiune de vîrf izobutan, izobutilenă, 1-butilenă, la bază rămînînd *n*-butan şi 2-butilene.

Vîrful este trimis la extracţia izobutilenei cu H_2SO_4 65%, şi ulterior se prelucrează (v. pag. 114).

Efluentul, izobutan şi 1-butilenă, este recirculat în vederea îndepărtării esterilor şi trecut la separarea 1-butilenei prin distilare extractivă în prezenţă de furfurol.

Coloana de distilare constă din două secţiuni a cîte 50 talere teoretice fiecare, operate ca o singură unitate.

Produsul proaspăt se alimentează la baza primei coloane [16].

Din cauza presiunii de vapori mari a furfurolului, cele patru talere de la vîrful primei secţiuni se folosesc pentru recuperarea dizolvantului, refluxînd curentul de hidrocarbură din vîrf pentru a separa dizolvantul. Cantitatea de reflux este mică şi depinde de temperatura de intrare a furfurolului.

Curentul de izobutan este introdus la alchilare, iar 1-butilena este trimisă fie la purificarea ulterioară, fie la dehidrogenarea la butadienă.

La o alimentare cu 38% mol butilene se obţine o fracţiune de vîrf cu 5% butilene şi un produs cu 94% butilene.

În fig. I.52 este reprezentată schema instalaţiei de separare a 1-butilenei din butadienă.

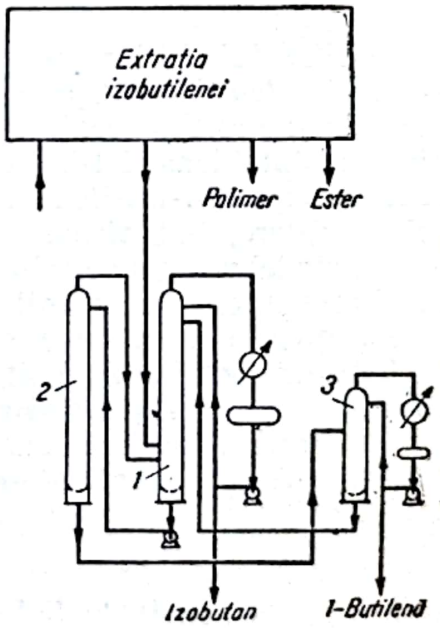


Fig. I.51. Schema instalaţiei de separare a sistemului izobutan-1-butilenă:
1,2 — coloane de distilare extractivă; *3* — coloană de desorbţie.

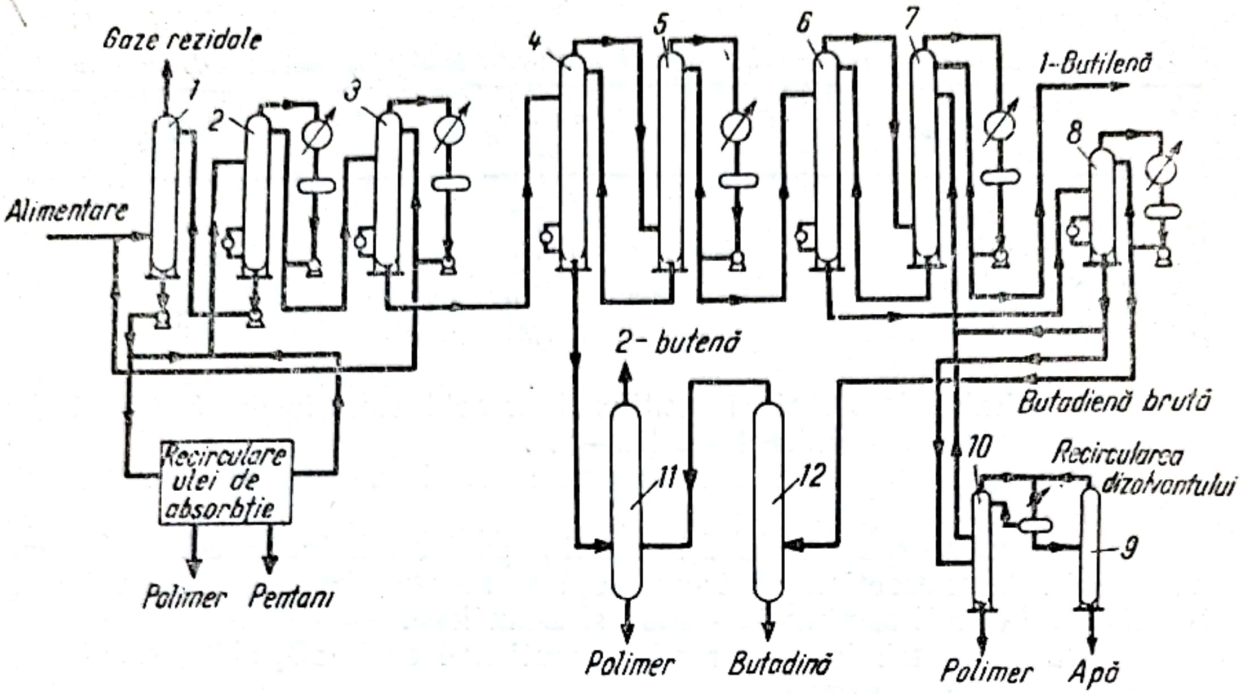


Fig. I.52. Schema instalației de separare a 1-butilenei de butadienă:
1 — coloană de absorbție; *2* — coloană de desorbție; *3* — coloană de depropanizare; *4,5* — coloane pentru separarea butadienei; *6,7* — coloane pentru separarea butadienei; *8* — coloană pentru desorbția butadienei; *9, 10* — vase pentru recuperarea și recircularea dizolvantului; *11* — coloană de separare finală a 2-butilenei; *12* — coloană de separare finală a butadienei.

Efluentul dehidrogenării este comprimat, apoi trimis la operațiile de absorbție, desorbție, depropanizare cu obținerea unui concentrat cu 18—20% butadienă. Acest concentrat este trimis la coloana de separare a 2-butilenei, din care butadiena și 1-butilena trec ca fracțiuni de vîrf, supuse ulterior distilării extractive. 1-Butilena trece ca produs de vîrf iar din dizolvant se separă, prin distilare, butadiena.

Prin tehnologia descrisă se obține 1-butilenă de 94—96% puritate. Pentru purificare ulterioară se aplică schema descrisă la etilenă, condițiile de calitate pentru polimerizarea stereospecifică a 1-butilenei fiind asemănătoare. Se indică recent folosirea sitelor moleculare pentru îndepărtarea hidrocarburilor ramificate [17] și pentru purificarea avansată [18].

1-Butilena se depozitează în rezervoare de presiune în condițiile descrise pentru etilenă și propilenă, cu care se aseamănă și din punctul de vedere al toxicității.

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale 1-butilenei sînt date în tabela I.47. Presiunile de vapori în funcție de temperatură sînt date în tabela I.48 iar căldura specifică este dată în tabela I.49.

Tabela I.47

Constantele fizice ale 1-butilenei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	56,104
Temperatura de fierbere la 760 mmHg, °C	—6,26°C
dt/dp, la 760 mmHg,	0,0337
Temperatura de congelare, °C	—185,35
Temperatura de inflamabilitate, °C	—80
Limitele de explozie în aer, la 760 mmHg, % vol.:	
inferioară	1,6
superioară	9,3
Temperatura de aprindere, °C	445
Temperatura critică, °C	146,4
Presiunea critică, at	39,7
Densitatea critică, g/ml	0,233
Căldura de topire, kcal/mol	0,9197
Căldura de vaporizare la 25°C:	
kcal/mol	4,87
cal/g	86,8
la temperatura de fierbere:	
kcal/mol	5,238
cal/g	93,36
Căldura de ardere la 25°C şi presiune constantă:	
kcal/mol	607,670
cal/g	10 831,3
Căldura de formare la 25°C, kcal/mol	—0,03
Entropia la 25°C, cal/mol·grd.	73,04
Energia liberă de formare la 25°C, kcal/mol	17,09
Densitatea, g/ml:	
la —50°C	0,6746
la 0°C	0,6190
la +20°C	0,5951
la +25°C	0,5888
Viscozitatea, cP	
la —100°C	0,64
la — 50°C	0,30

Tabela I.48

Presiuni de vapori ale 1-butilenei

Temperatura °C	Presiunea mmHg
—81,5	10
—59,96	50
—48,77	100
—31,65	250
—16,52	500
— 6,94	740
— 6,60	750
— 6,26	760
+ 0,99	1 000
+12,6	1 500

Tabela I.49

Căldura specifică a 1-butilenei lichide la presiune constantă la diferite temperaturi

Temperatura °C	Căldura specifică kcal/kg · grd.
—150	0,451
—100	0,456
— 50	0,483
0	0,522
+ 20	0,543
+ 50	0,582

Scanned with OKEN Scanner

Diferitele proprietăţi termodinamice sînt descrise în literatura de specialitate [19].

Pentru calculul presiunii de vapori se aplică relaţia:

$$\lg p = 6{,}8429 - 926{,}1/(240 + t).$$

Alte constante fizice sînt reprezentate în fig. I.38—I.45.

e. Metode de analiză

Principala metodă de analiză pentru 1-butilenă o constituie cromatografia de gaz [20—25]. Drept suport se foloseşte şamota, gelul de silice [26], alumină sau celită [27] cu izosafrol [28] sau dipropilen-glicol-dibenzoat [29] drept fază staţionară şi heliu drept gaz purtător etc.

.B ALTE α - OLEFINE SUPERIOARE

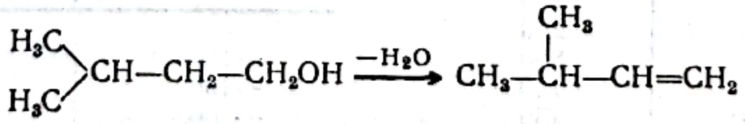
a. Generalităţi

Pentru a se obţine polietilene cu anumite proprietăţi specifice se practică copolimerizarea cu cantităţi mici de α-olefine, 1-butilenă, 3-metil-1-butilenă şi 4-metil-1-pentenă. Ultimele două substanţe apar în produsele proceselor de prelucrare a hidrocarburilor (cracare, dehidrogenare) dar însoţite de numeroase componente cu proprietăţi asemănătoare, de care sînt greu de separat. Rezultînd în cantităţi mici şi polimerii respectivi avînd încă un caracter experimental, se preferă sinteza dirijată, ducînd la un produs mai scump, dar mai uşor de purificat.

b. Posibilităţi de obţinere

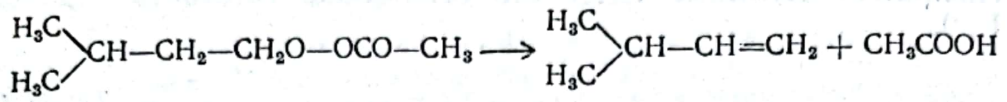
La dehidrogenarea izopentanului se formează un amestec de 2-metil-2-butilenă, 2-metil-1-butilenă şi 3-metil-1-butilenă în proporţiile 1 : 0,53 : 0,6, independent de temperatură [30]. Izomerizarea, la 340°C pe Al_2O_3 sau la 520°C în prezenţa acidului tioacetic poate mări randamentul final în produs util.

Deshidratarea alcoolului izoamilic:



duce la un amestec în care componentele menţionate rezultă în proporţie de 1,5 : 1 : 1,3 [33].

Prin piroliza la 500°C a esterilor se obţin de asemenea randamente satisfăcătoare în α-olefine [34]:

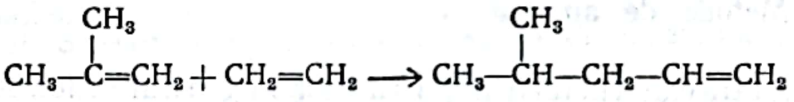


Codimerizarea etilenei şi propilenei în prezenţă de trietil-aluminiu, la 270°C şi 80 at duce la formarea de metil-butilenă, cu o conversie utilă de circa 8% [35].

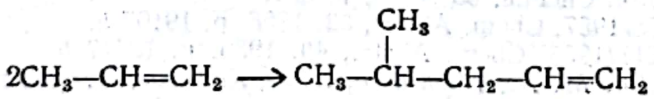
Separarea 3-metil-1-butilenei din amestecurile care o conţin se poate realiza prin distilare azeotropă (cu acetonă t.f. 19,7°C, 93% hidrocarbură; cu metanol t. f. 18,0°C, 97% hidrocarbură; cu formiat de metil, t. f. 14,5°C, 65% hidrocarbură etc.).

Dimerizarea propilenei cu catalizatori Ziegler, acid fosforic sau silicaţi duce la amestecuri foarte sărace în 4-metil-1-pentenă, concentraţiile de echilibru termodinamic ale acestui izomer fiind foarte mici (0,9% la 500°K).

Prin reacţia izobutilenei cu etilena, în prezenţă de triizobutil-aluminiu, la 80°C şi 290 kgf/cm² se formează cantităţi mari de 4-metil-1-pentenă (18,1%) prin intermediul tri[-4-metil-pentil-]aluminiului [36]:



Prin dimerizarea propilenei în prezenţă de catalizatori alcalini se obţin cantităţi mai mari în 4-metil-1-pentenă. Drept catalizatori se descriu sodiu sau litiu (4—6%) depus pe carbonat de potasiu fin divizat, uscat la 400°C sub o presiune de 0,3 mmHg. Propilena, cu un conţinut de sub 0,001% greut. apă şi sub $5 \cdot 10^{-4}$% greut. alenă sau metil-acetilenă este dimerizată la 140—160°C, la circa 100 at. Polimerizarea continuă duce, la viteze de volum de 0,7 h^{-1}, la un produs brut cu 85% 4-metil-1-pentenă:



din care prin distilare într-o coloană cu 100 talere teoretice, se obţine cu o puritate de 99,9%. Randamentul atinge 60% [37,38].

Pe acelaşi catalizator, dar în condiţii discontinue, la conversii de circa 95%, conţinutul în 4-metil-1-pentenă este de numai 74,8% [39].

Complecşii interstiţiali ai grafitului cu potasiu sau sodiu, cu compoziţia KC_{8-24} sau NaC_{64} (preparaţi prin încălzirea grafitului cu metalul alcalin la 275°C în atmosferă de azot) dimerizează propilena, formînd un produs cu 85,8% 4-metil-1-pentenă în cazul potasiului [40] şi 51,3% în cazul sodiului [41].

c. Constante fizice

Principalele constante fizice ale celor două substanţe sînt date în tabela I.50.

Tabela I.50

Constantele fizice ale α-olefinelor superioare

Constante	3-metil-1-butilenă	4-metil-1-pentenă
Masa moleculară	70,12	84,14
Temperatura de fierbere la 760 mmHg, °C	20,061	53,88
Temperatura de topire, °C	—168,528	—153,10
Densitatea d_4^{20}	0,6272	0,6642
Căldura de ardere la 25°C, kcal/mol	804,93	963,56
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,3638	1,3825

În literatura de specialitate se descriu spectrele în infraroşu şi Raman [42], cum şi proprietăţile termodinamice ale acestor substanţe [43, 44].

d. Metode de analiză

Pentru stabilirea structurii impurităţilor în general se foloseşte cromatografia de gaz, completată cu spectrofotometria în infraroşu şi spectrometria de masă.

BIBLIOGRAFIE

1. *Andreievski, D. N., Levanova, S. V.* Neftehimiia, **4**, 1964, p. 558.
2. Brev. englez 831910/1960, Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 22357 *e*.
3. Brev. amer. 2969408/1961, Chem. Abstr., **52**, 1961 p. 16009 *b*.
4. *Ziegler, K.* Brennstoff-Chemie, **35**, 1954, p. 321.
5. Brev. englez 787438/1957, Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 19107 *h*.
6. Brev. amer. 2706211/1955, Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 10617 *b*.
7. *Pisman, I. I., Dalin, M. A., Mamedova, E. S., Kasionov, V. V.* Azerb. Him. J., nr, 6, 1961, p.67.
8. *Pisman, I. I., Dalin, M. A., Kasianov, V. V., Mamedova, E. S.* Azerb. Him. J., nr. 3, 1962, p. 49.
9. *M sov. M. R.. Zi ir, V. G.* J. Prikl. Him., **29**, 1956, p. 803.
10. *Glemser, O., Wischede, K. K.* Annalen, **659**, 1962, p. 17.
11. *Lundeen, A. J.; Van Hoozer, R.* J. Amer. Chem. Soc, **85**, 1963, p. 2180.
12. *Mihailov, B. M., Kiselev, V. G., Bubnov, I. N.* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., 1965, p. 898.
13. *Weitz, H., Wagner, H.* Erdöl Kohle, 1963, p. 563.
14. *Hunsmann, W.* Chem. Ing. Techn.,1961, p. 537.
15. *Smeykal, K., Luetgert, H.* Chem. Techn., **14**, 1962, p. 202.
16. *Happel, J.* În: Science of Petroleum, vol. 5, partea II, Londra, Oxford Univ. Press 1953, p. 119.

17. Brev. amer. 2894998/1959, Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 22874 *b*.
18. *Vinogradova, V. S., Kofman, L. S.* Sinteticeskie Zeoliti, Polucenie. Moscova, Akad. Nauk S.S.S.R., 1962, p. 245.
19. *Weber, J. H.* Amer. Inst. Chem. Eng. J., **1**, 1955, p. 210.
20. *Greene, S. A., Mobery, M. L., Wilson, M. E.* Analyt. Chem., **28**, 1960, p. 1369.
21. *Săndulescu, D., Pete, O., Stănescu, L., Haneş, A., Enache, M.* Rev. Chimie, **12**, 1961, p. 297.
22. *Mellado, G. L., Kobayashi, R.* Petroleum Ref., **39**, nr. 2, 1960, p. 125.
23. *Cresa, V., Cevolani, F.* Chimica e Industria, **41**, 1959, p. 215.
24. *Mazitova, F. N.* Isv. Akad, Nauk. S.S.S.R., Otdel. Him. Nauk., 1962, p. 1546.
25. *Kenna, Mc T. A.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 1021.
26. *Aivazov. B. V., Viakndrev. D. A.* J. Prikl. Him, **26**, 1953, p. 505.
27. *Bryce, H. N., Kebarle, P.* Trans. Faraday Soc., **54**, 1958, p. 1660.
28. *Kaufmann, W. R., Zlatkis, W.* Chem. and. Ind., **32**, 1958, p. 1001.
29. *Skell, P. S., Allen, R. G.* J. Amer. Chem., **81**, 1959, p. 5383.
30. *Kazanski, B. A., Dorogocinski, A. Z., Sterligov, O. D., Linter, A. V., Nazarov. P. S.* Neftehimiia **2**, 1962, p. 448.
31. *Sterligov, O. D., Rojkova, M. I.* Neftehimiia, **2**, 1962, p. 282.
32. Brev. amer. 3071064/1963, Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 13791 *h*.
33. *Sultanov, I. M.* Ucenie Zap. Azerb. Gos. Univ. 1960, p, 97; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 2917.
34. *Bailey, W. J., King, C.* J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 75.
35. Brev. belgian, 622435/1963, Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 9783 *f*.
36. Brev. franc. 1291662/1962, Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 447 *d*.
37. Brev. belgian, 616564/1962, Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 2369 *h*.
38. Brev. belgian, 619715/1962, Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 10074 *a*.
39. Brev. belgian, 611534/1962, Chem. Abstr., **57**, 1962, p, 12796 *i*.
40. Brev. englez, 912824/1962, Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 10074 *c*.
41. Brev. englez, 912825/1962, Chem. Abstr., **58**, 1963, p 10074 *h*.
42. *Braun, H. G., Sponner, D. F., Ienske, M. R.* Analyt. Chem., **22**, 1950, p. 1074.
43. *Spencer, H.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 2152.
44. *Thacker C. M., Folkins, H. O., Miller, E. L.*, Ind. Eng. Chem., **33**, 1941, p. 589.
45. *Csicsery, S. M., Pines, H.* J. Chromatogr., **9**, 1962, p, 34.
46. *Doering. C. E., Hauthal, H. G.* J Prakt. Chem., **19**, 1962, p. 17.

4. IZOBUTILENA

a. Generalităţi

Utilizată curent în industria petrolieră pentru sinteza prin alchilare a benzinelor cu cifră octanică mare, izobutilena este în acelaşi timp o materie primă pentru multe produse petrochimice importante.

Polimerii cu masă moleculară mică se folosesc ca aditivi pentru uleiuri; diizobutilenele sînt utilizate în sinteza detergenţilor.

Polimerii izobutilenei cu masă moleculară mare prezintă o inerţie chimică accentuată şi se folosesc pentru acoperiri anticorosive. Prin copolimerizare cu 5% isopren rezultă butil cauciucul, caracterizat printre altele, prin o permeabilitate mică la gaze, ceea ce determină utilizarea lui la fabricarea camerelor de aer.

Din izobutilenă se mai produce isopren, prin intermediul dimetil-dioxanului, alcool *terţ*-butilic, metacroleină şi metacrilonitril.

Datele referitoare la producţia totală sînt greu de obţinut, deoarece izobutilena apare practic în orice proces de prelucrare secundară a ţiţeiului. Butil-cauciucul, principalul consumator din domeniul macromolecular, reprezintă o producţie de 250 000—300 000 t/an [1].

Izobutilena se obţine în prezent prin dehidrogenarea catalitică a izobutanului.

Cerinţele de izobutan pentru alchilare a determinat ca izomerizarea catalitică a *n*-butanului să se extindă industrial. Capacitatea de producţie a S.U.A. pentru anul 1959 a fost de circa $1,1 \cdot 10^6$ t/an [2]. În tabela I.51 se indică repartiţia utilizării tuturor butilenelor, inclusiv a izobutilenei.

Tabela I.51

Repartiţia utilizărilor *n*- şi *i*-butilenelor în S.U.A., în mii t

Produsul	1955	1956	1957	1958	1960	1965
Butadienă	640	680	698	654	903	1 020
Alcool *sec*-butilic	102	118	113	118	120	127
Butil-cauciuc	56,7	74,8	68	54,4	90,3	145
Polibutilene	22,6	24,9	24,9	29,4	40,7	49,9
Oxoalcooli (> C_7)	20,4	24,9	22,6	27,2	29,4	36,2
Aromatice alchilate	11,3	14	14,9	13,6	15,8	22,6
Alcool *terţ*-butilic	11,3	13,6	12,7	12,7	13,6	15,8
Poliizobutilene (altele decît butil-cauciuc)	9,06	10,4	11,3	10,4	11,3	13,6
Diizobutilene	9,06	11,3	11,3	15,8	18,1	22,6

Izobutilena este o componentă a gazelor care rezultă la cracarea termică sau catalitică a fracţiunilor petroliere. În gazele bogate, izobutilena apare în cantitate de 1—2%, alături de toate olefinele şi parafinele C_1—C_5, printre care izobutanul rezultă în cantitate de 4—15%.

Izobutilena se separă şi din fracţiunea B—B (butan-butilene), în care apare în proporţie de 5—20% (tabela I.52). Prin cracare termică se obţine un ran-

Tabela I.52

Compoziţii tipice ale fracţiunii butan-butilene

Componentul	Cracarea mixtă 473—495°C	Cracarea catalitică Houdry	Cracarea termică		
			Rupere de viscozitate	Cracare la reziduu	Cracare la cocs
Propan-propenă	2	1	0,7	0,1	1,6
Izobutan	13	53	25,1	17,3	11,4
n-Butan	38	11	49,2	31,6	18,1
n-Butilene	27	23	20,9	34,8	47,2
Izobutilena	19	6	2,4	16,0	21,6
Pentan-pentene	1	4	1,7	0,2	—

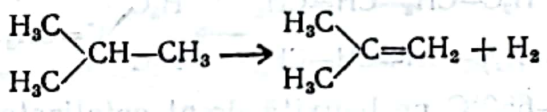
dament de 10—30% în gaze, din care 20—40% olefine. La cracarea catalitică, randamentul în gaze este 10—25% fracţiune B—B, reprezentînd 4—10%, cu variaţii în funcţie de materia primă şi de condiţiile de lucru.

Din aceste fracţiuni, izobutilena se izolează în cantităţi suficiente pentru utilizările curente (butil-cauciuc, poliizobutilene). Acolo unde cantităţile necesare sînt atît de mari încît impun prelucrarea unor volume excesive de fracţiuni petroliere, se aplică procedeele de dehidrogenare a izobutanului, eventual cu izomerizarea prealabilă a *n*-butanului.

Procedeele de obţinere a izobutilenei concentrate se aplică pentru unele utilizări pretenţioase de polimerizare. La obţinerea uleiurilor sînt suficiente fracţiuni cu 10—20% izobutilenă, iar în alte cazuri, produsul uzual de dehidrogenare a izobutanului, cu 40—60% izobutilenă, este de concentraţie suficientă de exemplu pentru obţinerea dimetil-dioxanului etc., cu condiţia să fie lipsit de impurităţi nocive (butilene, butadienă etc.).

b. Posibilităţi de obţinere

Una dintre principalele metode de obţinere a izobutilenei o constituie dehidrogenarea izobutanului:



$$(H_3C)_2CH-CH_3 \longrightarrow (H_3C)_2C=CH_2 + H_2$$

Reacţia este puternic endotermă şi este însoţită de obicei de reacţii secundare de cracare, de izomerizare şi de polimerizare. Utilizarea unor catalizatori corespunzători poate micşora în mod apreciabil reacţiile secundare. Se utilizează de obicei oxid de crom pe suport, împreună cu mici adaosuri de oxizi de potasiu, de carbon, de titan, de zirconiu, de fosfor etc.

Temperatura de reacţie trebuie să fie de cel puţin 350°C, deoarece sub această temperatură conversia se menţine mică. În practica industrială se lucrează cu conversii de circa 30—35% şi activităţi de circa 90%; mărirea conversiei are ca urmare o scădere rapidă a selectivităţii.

Izobutanul poate fi dehidrogenat termic oxidativ în prezenţă de iod în fază de vapori, pentru a da izobutilenă şi acid iodhidric:

$$i\text{—}C_4H_{10} + J_2 \rightleftarrows i\text{—}C_4H_8 + 2HJ$$

Reacţia, care decurge după un mecanism înlănţuit radicalic, este o reacţie de echilibru, cu constanta

$$\lg K_p = -\frac{25\,900 \pm 300}{4{,}575\ T} + 8{,}130$$

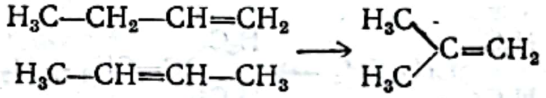
Valorile de echilibru ale sistemului gazos din această ecuaţie sînt date în tabela I.53 [3].

Tabela I.53

Valori de echilibru pentru sistemul gazos:
$i\text{-}C_4H_{10} + J_2 \rightleftarrows i\text{-}C_4H_8 + 2HJ$

Temperatura °K	Presiunea iniţială mmHg		Presiunea de echilibru mmHg				K_p, · at · 10^3	
	J_2	$i\text{-}C_4H_{10}$	J_2	$i\text{-}C_4H_{10}$	$i\text{-}C_4H_8$	HJ	Experimental	Calculat
525,1	9,67	200,3	3,24	193,9	6,35	12,7	2,15	2,02
522,5	14,6	119,4	7,82	112,6	6,90	13,8	1,96	1,79
525,7	3,29	273,4	0,33	271,8	3,44	6,88	2,34	2,08
551,9	7,50	206,3	0,88	199,9	6,35	12,7	7,66	6,77
552,5	14,8	121,2	5,25	111,6	9,55	19,1	7,83	6,95
552,5	4,32	138,7	0,26	134,6	3,91	7,82	7,83	6,95
502,7	8,37	131,9	0,72	124,3	7,60	15,2	25,8	23,7
582,9	3,36	136,7	0,06	133,2	3,42	6,83	26,3	23,9
382,7	3,95	168,8	0,26	163,1	3,92	11,8	23,5	23,7

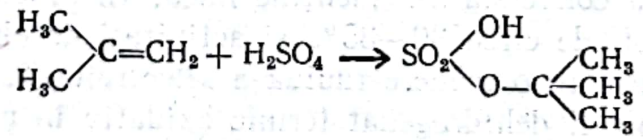
Izomerizarea *n*-butilenelor la izobutilenă:



se realizează la 400—650°C pe bauxită drept catalizator [4,5], sau la 250°C cu un catalizator de acid fosforic şi cu injectare de vapori de apă [6].

Cracarea fracţiunilor de petrol este o sursă importantă de izobutilenă. Fracţiunea C_4 obţinută prin fracţionarea gazelor de rafinărie conţine cantităţi variabile de izobutilenă (între 5 şi 25%), depinzînd mai ales de caracterul reacţiei (termică, catalitică, reformare catalitică).

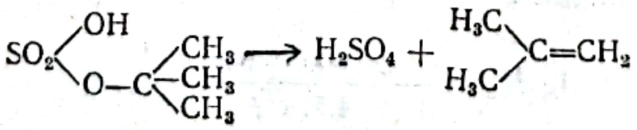
Separarea izobutilenei din fracţiunile C_4 se realizează prin extracţie cu acid sulfuric 65%:



Prin acest procedeu se extrage 95% din izobutilena existentă, împreună cu cantităţi mici din alte olefine.

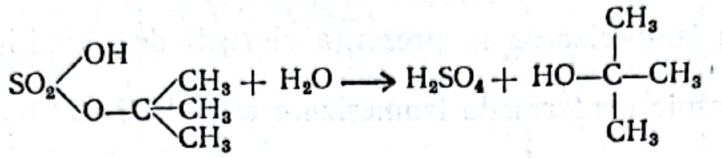
Recuperarea izobutilenei din esterul său sulfuric se poate realiza în modul următor:

— fie prin descompunerea esterului în izobutilenă şi acid sulfuric,

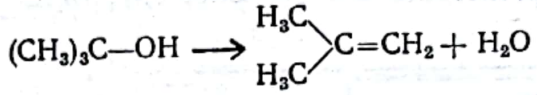


prin diluare cu apă pînă cînd concentrația acidului sulfuric scade la 45%;

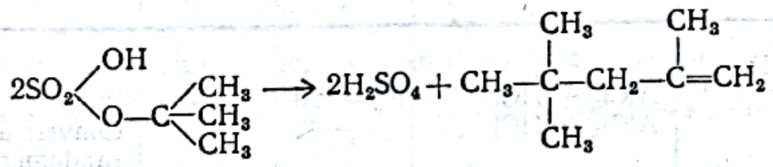
— fie prin hidroliza esterului, prin diluare mai înaintată cu apă, la o presiune suficientă pentru a menține faza lichidă, cu formarea alcoolului *terț*-butilic;



prin a cărui deshidratare se obține izobutilena:

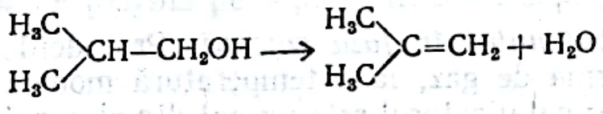


Descompunerea esterului cu dimerizarea izobutilenei și formarea de izooctenă se realizează prin încălzire la 80°C și presiune înaltă:



Di- și triizobutilenele se depolimerizează prin încălzire la 216—428°C, pe alumină [7].

O altă metodă de preparare a izobutilenei constă în deshidratarea izobutanolului:



Reacția se realizează la 360—380°C și 4 at peste un catalizator de alumină activă. Izobutilena rezultată conține aldehide, eter diizobutilic, butilene și se purifică prin distilare. Reacția se aplică cu caracter preparativ.

În afară de aceste procedee, care prezintă interes industrial actual sau potențial, izobutilena se formează în numeroase reacții de piroliză de hidrocarburi sau alte substanțe (oxid de mezitil și alte cetone etc.) cu carbon cuaternar, reacții de dehidrohalogenare etc.

c. Tehnologie

1) **Izomerizarea *n*-butanului la izobutan.** Izomerizarea *n*-butanului la izobutan are loc în prezența halogenurilor de aluminiu și a acidului clorhidric, atît în fază lichidă cît și în fază gazoasă. Dependența constantei de

echilibru de temperatură, pentru reacţia în fază gazoasă, rezultată din combinarea datelor experimentale cu calcule pe baza constantelor termodinamice se exprimă prin ecuaţia:

$$\lg K_p = \lg \frac{[\text{izobutan}]}{[n\text{-butan}]} = \frac{520}{T} - 1\,000,$$

valabilă pentru izomerizarea în prezenţa clorurii de aluminiu şi a acidului clorhidric.

Efectul termic exoterm de izomerizare este de 2,20±0,30 kcal/mol [8].

* * *

Caracteristicile principale ale procedeelor aplicate industrial sînt date în tabela I.54 [9].

Tabela I.54

Procedee de izomerizarea *n*-butanului

Procedeul	Catalizatorul	Temperatura °C	Presiunea at	Alte caracteristici
În fază de vapori:				
Shell	$AlCl_3 + HCl$	100—120	10—20	—
Phillips	$AlCl_3 + HCl$	—	—	Conversia 50%, randamentul 25%
Butamer UOP	Pt	—	—	Randamentul 100%
În fază lichidă:				
Shell	$AlCl_3/SbCl_3$	80—90	—	Conversie 55—60%, randamentul 97%
UOP	$AlCl_3 + HCl$	88	18	—
Izomate	$AlCl_3 + HCl + H_2$	115—120	50	—

Izomerizarea butanului în fază gazoasă. Procedeul constă în trecerea *n*-butanului sub formă de gaz, la o temperatură moderată, printr-unul sau mai multe reactoare; catalizatorul este format din clorură de aluminiu depusă pe un suport, de exemplu bauxită. Drept promotor se foloseşte acid clorhidric, care se introduce o dată cu butanul. Reactoarele pot fi mono- sau multitubulare.

În instalaţia industrială (fig. I.53) [10] materia primă este pompată printr-un uscător şi un vaporizator şi după ce este amestecată cu acid clorhidric recirculat, intră în reactoare. Produsele de reacţie se răcesc şi se condensează total; gazele necondensate se evacuează din rezervor după spălare cu produs recirculat. Acidul clorhidric se separă din amestecul de reacţie prin desorbţie şi se recirculă. Fracţiunea de butani, separată la baza coloanei, se spală cu alcalii şi se filtrează. Separarea se realizează pe o coloană de fracţionare, prin vîrful căreia se culege izobutan pur.

Catalizatorul este relativ rezistent, însă materia primă trebuie să conţină cît mai puţin olefine şi pentani, care dau produse secundare nedorite şi care pot scurta viaţa catalizatorului.

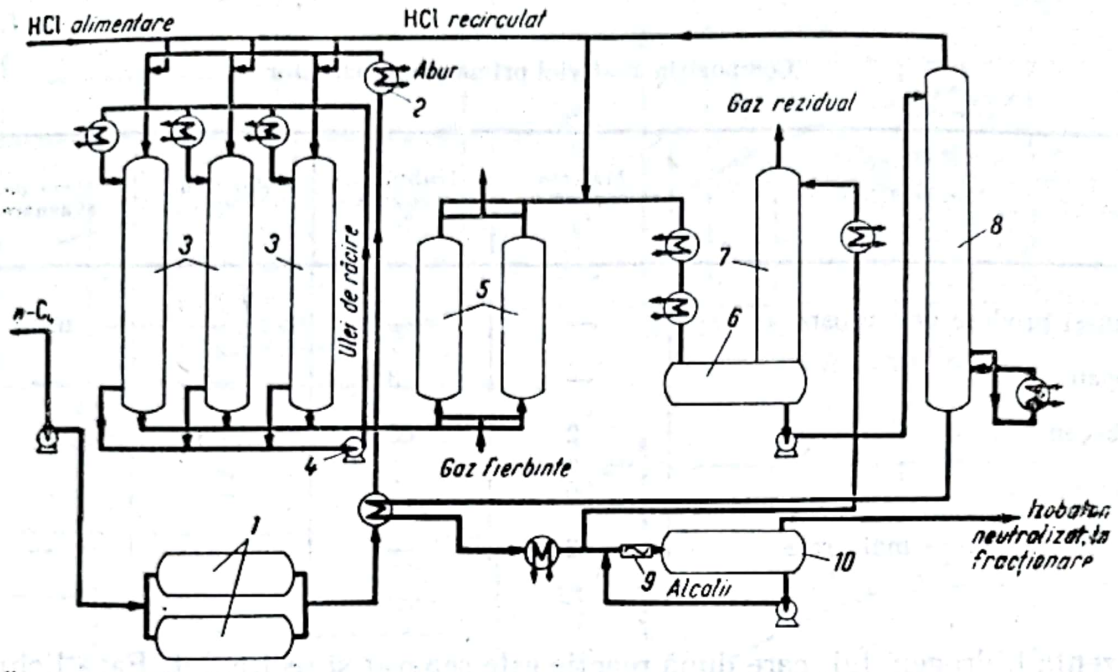


Fig. I.53. Schema instalației de izomerizare a *n*-butanului în fază gazoasă:
1 — uscătoare; *2* — vaporizator; *3* — reactoare; *4* — pompă de ulei; *5* — vase de siguranță; *6* — rezervor; *7* — coloană de spălare; *8* — coloană de desorbție a HCl; *9* — amestecător; *10* — decantor.

În tabelele I.55 și I.56 sînt date condițiile de operare pentru două instalații industriale. Conversia este de 50% și randamentul de 85%. Butanul se recirculă la uscător.

Dezavantajele folosirii mediului acid pot fi înlăturate dacă se recurge la un catalizator de platină pe suport. În acest caz, izomerizarea are loc în

Tabela I.55

Izomerizarea *n*-butanului în fază de vapori

Caracteristici	I	II
n-Butan introdus, m³/zi	358	272
Izobutan în produs, % vol.	47,6	42,2
Temperatura la intrare în reactor, °C	122	100
Presiunea în reactor, at	18,5	11,5
HCl în alimentare, % vol.	16,8	11,6
Productivitatea m³/kg · cat.	8,4	4,7
Viteza de volum a gazelor în reactor, vol/vol · h	1,01	0,84

Tabela I.56

Compoziția materiei prime și a produselor

Compoziția	Materie primă %	Izobutan (produs) %	Reziduu %	Gaze de evacuare
Etan și produse mai ușoare	—	—	—	urme
Propan	—	3	—	—
Izobutan	2	65	—	—
n-Butan	96	2	—	—
Pentan și produse mai grele	2	—	8	—

prezența hidrogenului, care după reacție este separat și recirculat. Faza lichidă este separată, obținîndu-se izobutan pur.

Tendința catalizatorului de a forma cărbune este redusă și își păstrează activitatea timp îndelungat. Consumul de hidrogen este mic și provine din formarea unor mici cantități de metan, etan și propan. Randamentul este practic total.

Izomerizarea n-butanului în fază lichidă. Mecanismul izomerizării catalizate cu $AlCl_3$ a fost studiat intens, lucrările de bază fiind efectuate de școala românească a Prof. C. D. Nenițescu [11].

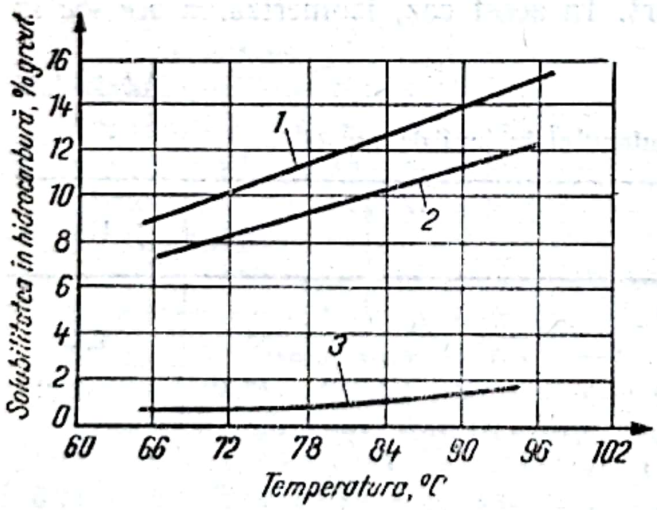


Fig. I.54. Variația solubilității fazei lichide a catalizatorului în hidrocarburi în funcție de temperatură:
1 — $SbCl_3$ în *n*-pentan; *2* — $SbCl_3$ în *n*-butan; *3* — $AlCl_3$ în *n*-butan.

În industrie se folosește un catalizator mixt $AlCl_3$-$SbCl_3$ parțial solubil în hidrocarbură (fig. I.54) [12].

Factorii principali care determină valoarea conversiei sînt reprezentați în fig. I. 55 [8].

Hidrocarbura, în prealabil uscată și preîncălzită se introduce într-un extractor în contracurent cu catalizatorul uzat, astfel încît sînt extrase componentele active ale catalizatorului $AlCl_3$

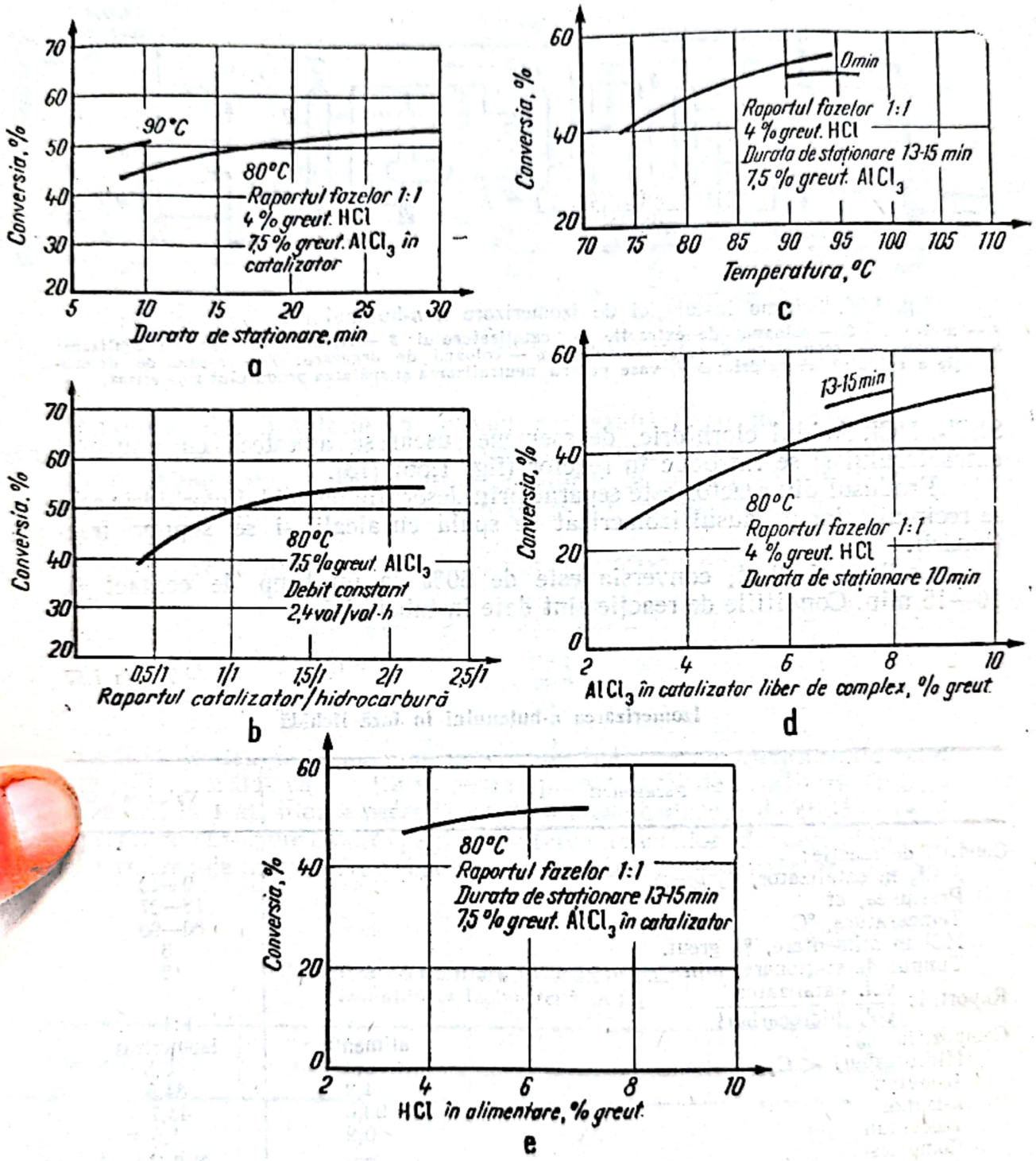


Fig. I.55. Variaţia conversiei în funcţie de diferiţi parametri:
a — de durata de staţionare; *b* — de raportul catalizator: hidrocarbură; *c* — de temperatură; *d* — de concentraţia $AlCl_3$; *e* — de concentraţia acidului clorhidric.

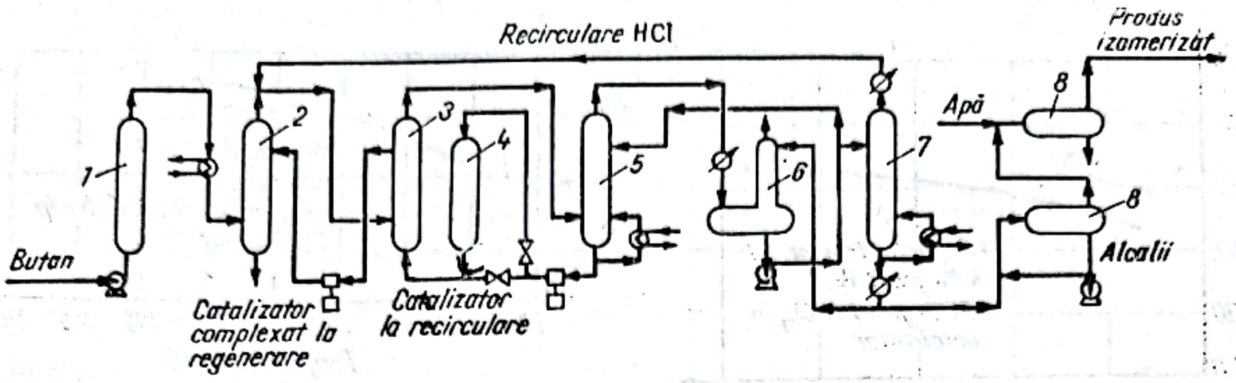


Fig. I.56. Schema instalaţiei de izomerizare a *n*-butanului în fază lichidă:
1 — uscător; *2* — coloană de extracţie a catalizatorului; *3* — reactor; *4* — vas de egalizare; *5* — coloană de recuperare a catalizatorului; *6* — coloană de degazare; *7* — coloană de desorbţie a acidului clorhidric; *8* — vase pentru neutralizarea şi spălarea produsului izomerizat.

$SbCl_3$, HCl. Acidul clorhidric, de asemenea uscat se amestecă cu efluentul extractorului şi se introduc în reactor (fig. I.56) [13].

Produsul din reactor este separat prin desorbţie de acidul clorhidric care se recirculă, iar produsul izomerizat se spală cu alcalii şi se supune fracţionării.

La 95°C şi 20 at, conversia este de 50% la un timp de contact de 10—15 min. Condiţiile de reacţie sînt date în tabela I.57.

Tabela I.57

Izomerizarea *n*-butanului în fază lichidă

Parametrii		Valoarea
Condiţii de reacţie:		
$AlCl_3$ în catalizator, % greut.		9—10
Presiunea, at		18—27
Temperatura, °C		80—90
HCl în alimentare, % greut.		3
Timpul de staţionare, min		12
Raportul: $\frac{\text{vol. catalizator}}{\text{vol. hidrocarburi}}$		1:1
Compoziţia, %:	alimentare	izomerizat
Hidrocarburi < C_4	0,0	<0,3
Izobutan	4,2	34,5
n-Butan	93,6	43,7
Izopentan	0,2	1,5
Complecşi	—	sub 0,1
Izoparafine după fracţionare	—	97
Conţinutul în izoparafine, % vol.:		
Alimentare		5
Produs		62,5
Randamentul în produs lichid, (calculat pe alimentare), % vol.		100,4

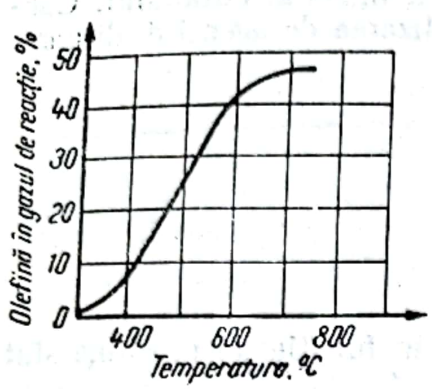


Fig. I.57. Echilibrul izobutan-izobutilenă.

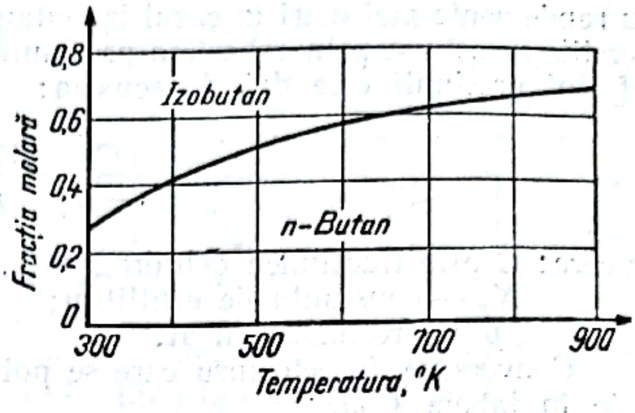


Fig. I.58. Distribuția de echilibru a moleculelor de C_4H_{10}.

Porțiunea din instalație în contact cu catalizatorul lichid este construită din aliaje rezistente la acțiunea acidului clorhidric.

2) **Dehidrogenarea izobutanului.** Echilibrul la dehidrogenare calculat pe baze termodinamice la presiune normală este reprezentat în fig. I.57 [14] și I.58 [15].

Efectul termic în funcție de temperatură variază după cum urmează:

°K	$+\Delta H$, kcal/mol
298,16	28,1
500	28,9
900	29,3

Studiile de dehidrogenare mai vechi efectuate pe catalizatori de oxid de crom [15] au arătat că reacția se poate apropia mult de echilibru (tabela I.58). Datele, la 1 at, indică necesitatea de a alege o durată de staționare și o temperatură corespunzătoare pentru evitarea reacțiilor de degradare, în special formarea de metan. Transformarea în olefinele corespunzătoare decurge

Tabela I.58

Conversia de echilibru la dehidrogenare
Izobutan $\rightleftarrows$ Izobutilenă + H_2

Temperatura, °C	Conversia, %	Temperatura, °C	Conversia, %
360	5	560	60
405	10	590	70
490	30	625	80
515	40	680	90
540	50	730	95

cu randamente mai mari în cazul izobutanului decît în cel al butanului. Conversiile se măresc prin coborîrea presiunii sau utilizarea de agenţi de diluare. Efectul presiunii este dat de ecuaţia:

$$\frac{C^2}{1-C^2} = \frac{K_p}{p},$$

în care: C este fracţiunea dehidrogenată, în %;
K_p — constanta de echilibru;
p — presiunea, în at.

Conversiile de echilibru care se pot obţine în funcţie de presiune sînt date în tabela I.59.

Tabela I.59

Valorile conversiei pentru valori K/p

Conversia %	K/p	Conversia %	K/p	Conversia %	K/p	Conversia %	K/p	Conversia %	K/p
1	0,000101	21	0,04401	41	0,2021	61	0,3926	81	1,908
2	0,000400	22	0,03086	42	0,2142	62	0,6244	82	2,033
3	0,000901	23	0,05584	43	0,2268	63	0,6581	83	2,144
4	0,001603	24	0,06112	44	0,2401	64	0,6938	84	2,397
5	0,0025	25	0,06667	45	0,2339	65	0,7316	85	2,604
6	0,003613	26	0,07250	46	0,2684	66	0,7718	86	2,840
7	0,004924	27	0,07863	47	0,2835	67	0,8146	87	3,114
8	0,000441	28	0,08507	48	0,2994	68	0,2601	88	3,433
9	0,008166	29	0,09182	49	0,3160	69	0,9088	89	3,811
10	0,01010	30	0,09890	50	0,3333	70	0,9608	90	4,263
11	0,01225	31	0,1063	51	0,3315	71	1,017	91	4,817
12	0,01461	32	0,1141	52	0,3706	72	1,076	92	5,510
13	0,01719	33	0,1222	53	0,3906	73	1,141	83	6,402
14	0,01999	34	0,1307	54	0,4116	74	1,210	94	7,391
15	0,02302	35	0,1396	55	0,4337	75	1,286	95	9,256
16	0,02627	36	0,1489	56	0,4569	76	1,367	96	11,76
17	0,02976	37	0,1386	57	0,4813	77	1,456	97	15,92
18	0,03348	38	0,1688	58	0,3069	78	1,334	98	24,23
19	0,03745	39	0,1794	59	0,5340	79	1,660	99	49,25
20	0,04167	40	0,1905	60	0,5625	80	1,778	99,5	99,25

Catalizatorul optim de dehidrogenare este — ca şi pentru alte olefine — oxidul de crom depus pe alumină, preparat prin coprecipitarea azotaţilor de crom şi de aluminiu cu hidroxid de amoniu. Au fost propuse numeroase modificări. Alumina însăşi este catalizator de dehidrogenare, dînd la 650°C şi la timpi de contact de 1—3 s conversii de 32—36%, care scad însă după 2 h [16]; cantităţi mici de apă de 0,1% în izobutan măresc conversia la 40% în timp ce cantităţi mai mari o reduc considerabil. În prezenţa Cr, V, Fe, Zn, Ni sub formă de oxizi sînt necesare condiţii mai puţin severe. Efectul prezenţei cromului este ilustrat în tabela I.60.

Tabela I.60

Efectul oxidului de crom asupra aluminei activate

Catalizatorul	Durata, h	Temperatura °C	Randamentul % izobutilenă	Raportul [1] % mol
Alumină	3	650	31	0,74
Al_2O_3 + 2% Cr_2O_3	1,5	625	35,3	0,78
Al_2O_3 + 12 — 15% Cr_2O_3	1,0	550	37	0,83

1) Raportul olefină prin dehidrogenare la olefine totale

În domeniul de temperatură de 500—600°C, concentrația în olefină a produsului crește cu timpul de contact pînă la un maxim după care scade brusc [17]. Concentrațiile maxime sînt date în tabela I.61.

Tabela I.61

Concentrația izobutilenei în gazul de reacție, % vol.

Timpul de contact s	Temperatura, °C		
	300	330	600
1	—	9,5	25
2	—	16	31
4	7,5	22	33
8	12	24,5	22
20	18	22	—
100	13	—	—

Numeroase brevete pentru catalizatori de dehidrogenare, asemănători celor descrişi la isopren şi butadienă, propun drept suport Al_2O_3 cu V_2O_5, MoO_3, WO_3, MnO_2, ZnO sau Al_2O_3—Cr_2O_3 cu BeO, CaO, K_2O, MgO; se propune de asemenea drept suport oxid de magneziu, de zirconiu, zeoliți, silice etc. [18].

Separarea ulterioară se realizează prin distilare, volatilitatea relativă a izobutanului față de izobutilenă fiind de 1,130, valoare care crește la 1,570 la distilarea extractivă cu furfurol.

Tehnologia dehidrogenării izobutanului la izobutilenă este asemănătoare dehidrogenării *n*-butanului la *n*-butilene sau la butadienă.

În această direcție s-au emis numeroase brevete [19]. Multe procedee lucrează la circa 600°C şi 1 at, rolul fundamental revenind catalizatorului care trebuie să fie suficient de selectiv. Pentru activare şi mărirea vieții catalizatorului se adaugă şi oxizi ai altor metale. Se evită prezența substanțelor care promovează cracările şi izomerizarea, ca de exemplu bioxidul de siliciu în alumină. Se lucrează fie în strat fix de catalizator, fie în strat mobil, regenerat parțial continuu.

Unul dintre procedeele mai vechi se caracterizează prin separarea zonei de reacție de cea de regenerare. Catalizatorul constă din alumină activă cu 10%Cr_2O_3 şi 2%K_2O sub formă de granule de 3—5 mm.

Reactorul este format dintr-un fascicul de ţevi cu diametrul de 0,7 m şi lungimea de 5 m, construit din oţel cu 8% Cr, 1—2% Si şi Al, conţinînd catalizatorul.

Fasciculul este dispus într-o cameră de ardere. Temperatura de reacţie este 550—580°C. Catalizatorul, dezactivat prin depunere de cocs, purtat de un transportor, trece continuu în reactorul de regenerare, unde circulă în contracurent cu un curent de azot cu 2% oxigen, la 580°C. Catalizatorul regenerat, completat cu catalizator proaspăt se recirculă. Viaţa catalizatorului este de 250 h.

În reactorul de dehidrogenare se lucrează cu o conversie de 20—25% şi o selectivitate de 85%. Produsele de reacţie, conţinînd de exemplu 16,3% H_2, 6% hidrocarburi C_1—C_3, 17,8% butilene şi 59,9% butan netransformat, se separă prin răcire şi comprimare la 10 at într-o fază gazoasă, conţinînd 85% H_2, 13% CH_4 şi 0,2% hidrocarburi C_2 şi o fază lichidă conţinînd 22% butilene, 75,5% butan şi 2,5% hidrocarburi C_3.

Butilenele nu erau izolate din acest amestec, ci serveau la alchilarea butanilor, în prezenţa de acid sulfuric concentrat, la octani şi se separau apoi butanii nereacţionaţi (v. schema la butadienă pag. 95).

Procedeele mai noi (UOP, ICI) constau în dehidrogenarea unui amestec de butani cu un conţinut de circa 70% izobutan la butilenele corespunzătoare, pe un catalizator de alumină activă cu 40—50% Cr_2O_3 şi cu combinaţii alcaline ca acceleratori [17, 20] sub formă de pastile de 3,2/3,2 mm.

Instalaţia constă din două reactoare identice, care funcţionează alternativ, într-unul realizîndu-se reacţii de dehidrogenare şi în celelalte regenerarea catalizatorului. Reactoarele sînt multitubulare; ţevile, cu diametrul de 89 mm şi cu lungimea de 5,8 m sînt construite din oţel inoxidabil cu 27% crom. Reacţia are loc la 550—575°C cu o conversie de 26%. Perioada de dehidrogenare de o oră este urmată de o perioadă de regenerare de asemenea de o oră. Regenerarea se realizează cu gaz de recirculare cu adaos de oxigen pînă la o temperatură de maximum 625°C. Între perioadele de dehidrogenare-regenerare, reactoarele sînt purjate cu un gaz din care s-a îndepărtat oxigenul. Catalizatorul se schimbă o dată la şase luni. Trecerea de la reacţie la regenerare se realizează automat.

În general se poate spune că toate procedeele folosite la dehidrogenarea *n*-butanului sînt corespunzătoare şi pentru dehidrogenarea izobutanului.

3) **Separarea izobutilenei.** Prin extracţie cu acid sulfuric se obţine din fracţiuni de hidrocarburi C_4 rezultate din diferite procedee, izobutilenă de înaltă puritate şi cu randament bun.

Procesul constă în contactarea izobutilenei brute cu acid sulfuric 50—65% urmată de separare; faza superioară, rafinatul, conţine butan şi *n*-butilene, iar faza inferioară extractul acid din care izobutilena se regenerează prin încălzire directă cu abur. Izobutilena se supune unor spălări şi concentrări.

Extracţia se efectuează în mod obişnuit cu acid sulfuric 65%, deoarece la concentraţii mai mari se micşorează selectivitatea şi se formează polimeri, iar la concentraţii mai mici se accentuează coroziunea.

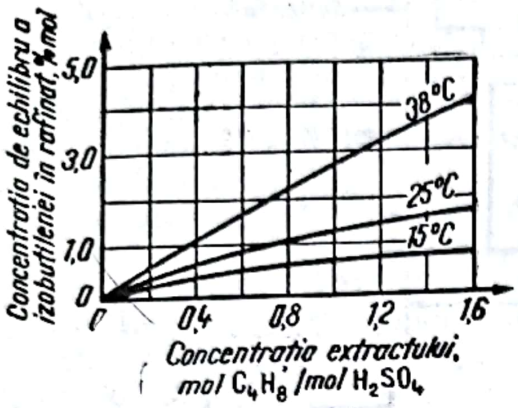


Fig. I.59. Curba de echilibru pentru izobutilenă în extract și rafinat (H_2SO_4 65%).

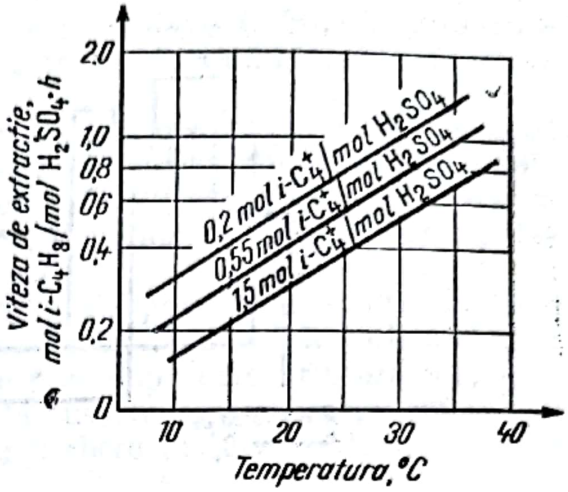


Fig. I.60. Variația vitezei de extracție a izobutilenei în H_2SO_4 65% în funcție de temperatură, la diferite concentrații ale extractului.

Pe măsura ridicării temperaturii, concentrația în izobutilenă a rafinatului (ca izobutilenă și ca alcool *terț*-butilic) crește (fig. I.59).

În egală măsură crește viteza de extracție pentru toate hidrocarburile C_4 și viteza de formare a polimerilor. Viteza de extracție depinde de asemenea de concentrația acidului sulfuric, de conținutul în acid sulfuric al butilenelor extrase și de intensitatea amestecării. Viteza de reacție a *n*-butilenelor este de circa 1/6 din cea a izobutilenei. În fig. I.60 este dată influența temperaturii asupra vitezei de extracție. Reiese că nu se poate atinge simultan o concentrație minimă în izobutilenă a rafinatului, o concentrație mare de extract și o viteză mare de extracție. Ca atare se preferă folosirea procedeelor în care reactanții circulă în contracurent, în două trepte (fig. I.61). Treapta a doua lucrează la temperaturi mai joase, pentru a duce la concentrații mai înalte în izobutilenă a rafinatului, iar treapta întîi la temperaturi mai înalte, pentru a asigura o viteză de extracție și o concentrație mai mare.

În fază acidă are loc stabilirea echilibrului sulfat acid de izobutil—alcool *terț*-butilic; repartiția alcoolului *terț*-butilic între faze este supusă aproximativ aceloraşi reguli ca și a izobutilenei și formarea sa este împiedicată prin recirculare. În condiții normale, conținutul în alcool *terț*-butilic al rafinatului este de circa 0,1% vol. Pierderile sub formă de polimeri ating circa 1%.

Recuperarea izobutilenei din extractul acid este însoțită de hidratare și de formare de dimeri și trimeri. Recuperarea atinge în general 80% la o singură trecere; prin recircularea alcoolului *terț*-butilic și a polimerilor, se poate asigura un randament de circa 95%. Condițiile optime ale regenerării sînt presiunea aproximativ normală (presiuni joase favorizînd hidratarea, iar cele înalte formarea de polimer), temperatura suficient de joasă pentru a împiedica polimerizarea, ca și o concentrație finală în acid suficient de mică Aceste variabile sînt legate între ele și echilibrate astfel încît bilanțul întregii

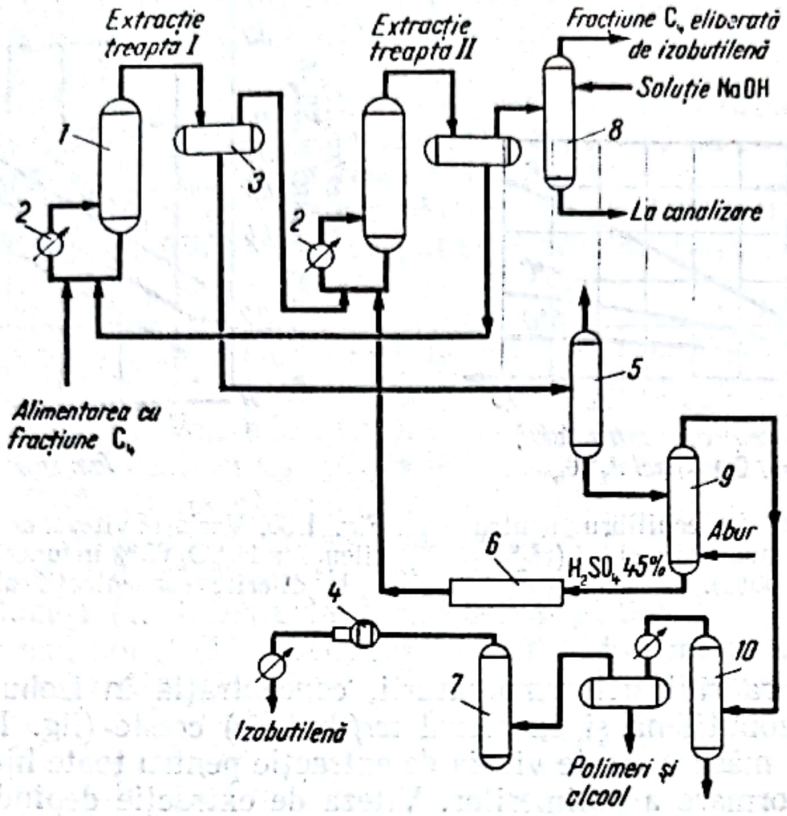


Fig. I.61. Schema instalației de separare a izobutilenei din fracțiunea C_4, cu H_2SO_4 65%:

1 — reactor; *2* — răcitoare; *3* — rezervor; *4* — compresor; *5* — coloană de degazare; *6* — vas pentru concentrarea acidului sulfuric; *7* — coloană pentru spălarea izobutilenei; *8* — coloană pentru neutralizarea fracțiunii C_4; *9* — regenerator; *10* — coloană de neutralizare a izobutilenei.

instalații să fie optim. De exemplu o concentrație în acid prea mică implică un consum excesiv de căldură la concentrarea acidului.

În regenerator se introduce abur direct, cu scopul coborîrii concentrației acidului la circa 45% greut., aducerii la temperatura de lucru, furnizării de căldură de reacție și desorbție.

Vaporii care părăsesc regeneratorul antrenează și alcool *terț*-butilic, polimeri, acid, butilene, alcool *sec*-butilic. Ei se supun unei spălări cu soluții alcaline calde și apoi se răcesc pentru condensarea alcoolilor și a polimerilor. Condensatul trece la extracție, iar vaporii, după spălare cu apă, se comprimă și se condensează.

Faza acidă diluată, căreia trebuie să i se asigure un conținut mic în hidrocarburi pentru evitarea rezinificărilor și cocsificărilor, este concentrată la 65% printr-un arzător cufundat.

Materia primă conținînd 10—35% izobutilenă este contactată cu acid sulfuric 65% într-un sistem reactor-decantor în două trepte. Menținînd foarte strict concentrația acidului în reactorul primei trepte, acesta nu absoarbe celelalte componente decît în proporție foarte mică.

Extracţia fiind puternic exotermă, temperatura trebuie riguros controlată în reactorul din a doua treaptă, pentru a preveni absorbţia excesivă a celorlalte componente.

Fracţiunea C_4 epuizată este îndepărtată din decantorul treptei a doua şi utilizată pentru alte scopuri. Extractul acid din decantorul primei trepte este trimis la desorbţia izobutilenei cu abur. Acidul epuizat trece la un concentrator unde se măreşte concentraţia acidului pînă la 65% pentru a putea fi recirculat.

Izobutilena obţinută prin desorbţie este spălată cu soluţii alcaline pentru a îndepărta urmele de impurităţi acide şi pentru a hidroliza şi apoi a neutraliza esterii eventual formaţi în proces după care urmează o spălare cu apă. Izobutilena este apoi comprimată, uscată şi distilată, pentru a fi separată de fracţiunile cu temperatură de fierbere înaltă. Puritatea ei poate atinge 96—99%.

Condiţiile de lucru sînt date în tabela I.62.

Tabela I.62

Condiţii de lucru la extracţia izobutilenei

Condiţiile de lucru	Valoarea
Concentraţia acidului la extracţie, %	65
Concentraţia acidului din regenerator, %	45
Conţinutul în extract sărac, mol i-C_4/mol H_2SO_4	0,5
Conţinutul în extract bogat, mol i-C_4/mol H_2SO_4	1,5
Recuperarea izobutilenei, %	85
Temperatura, °C	30—40
Presiunea, at	10

Compoziţia materiei prime şi a produselor este dată în tabela I.63.

Tabela I.63

Compoziţia materiei prime şi a produselor

Compoziţia	Materia primă % vol.	Fracţiunea C_4 epuizată % vol.	Izobutilenă produsă % vol.
Propan-propilenă	2,0	2,3	—
n-Butilene	28,0	31,9	0,4
Izobutilenă	14,0	1,2	99,4
n-Butan	23,0	26,1	0,1
Izobutan	31,0	35,3	—
C_{5+}	2,0	3,2	0,1

Pentru extragerea unei izobutilene foarte pure — „grad de polimerizare" — din fracţiunile olefinice C_4, se foloseşte ca dizolvant acidul sulfuric 50% [21]. Prezenţa butadienei nu produce decît pierderi neglijabile prin polimerizare şi extracţie, astfel încît poate fi tolerată.

Principalul produs obţinut este o izobutilenă de înaltă puritate, dar procedeul se poate adapta şi pentru producerea dimerului şi trimerului sau

pentru producerea simultană a monomerului şi polimerilor inferiori. În favoarea procedeului se indică următoarele avantaje:

— acidul sulfuric diluat avînd o selectivitate mai mare, se poate obţine uşor o izobutilenă cu puritate de 99%, adecvată pentru polimerizare;

— se elimină faza de diluare a extractului acid şi operaţia de reconcentrare a acidului diluat;

— se evită formarea de bioxizi de carbon şi de sulf, reducîndu-se astfel pierderile de acid;

— se obţin randamente mai bune în izobutilenă, reducîndu-se formarea de polimeri;

— se poate prelucra o materie primă bogată în butadienă avînd pierderi neglijabile în butadienă (care poate servi mai departe pentru polimerizare);

— procedeul este adecvat atît pentru îndepărtarea cantităţilor mici de izobutilenă, obţinîndu-se *n*-butilene de puritate corespunzătoare pentru polimerizare, cît şi pentru recuperarea izobutilenei pure din materii prime concentrate, de exemplu fracţiunea de la absorbţie cuproamonicală din linia de producţie a butadienei (v. pag. 173) conţinînd 40% izobutilenă.

Instalaţia industrială, cu o capacitate de 100 t/zi (fig. I.62) este formată dintr-un sistem de trei reactoare-

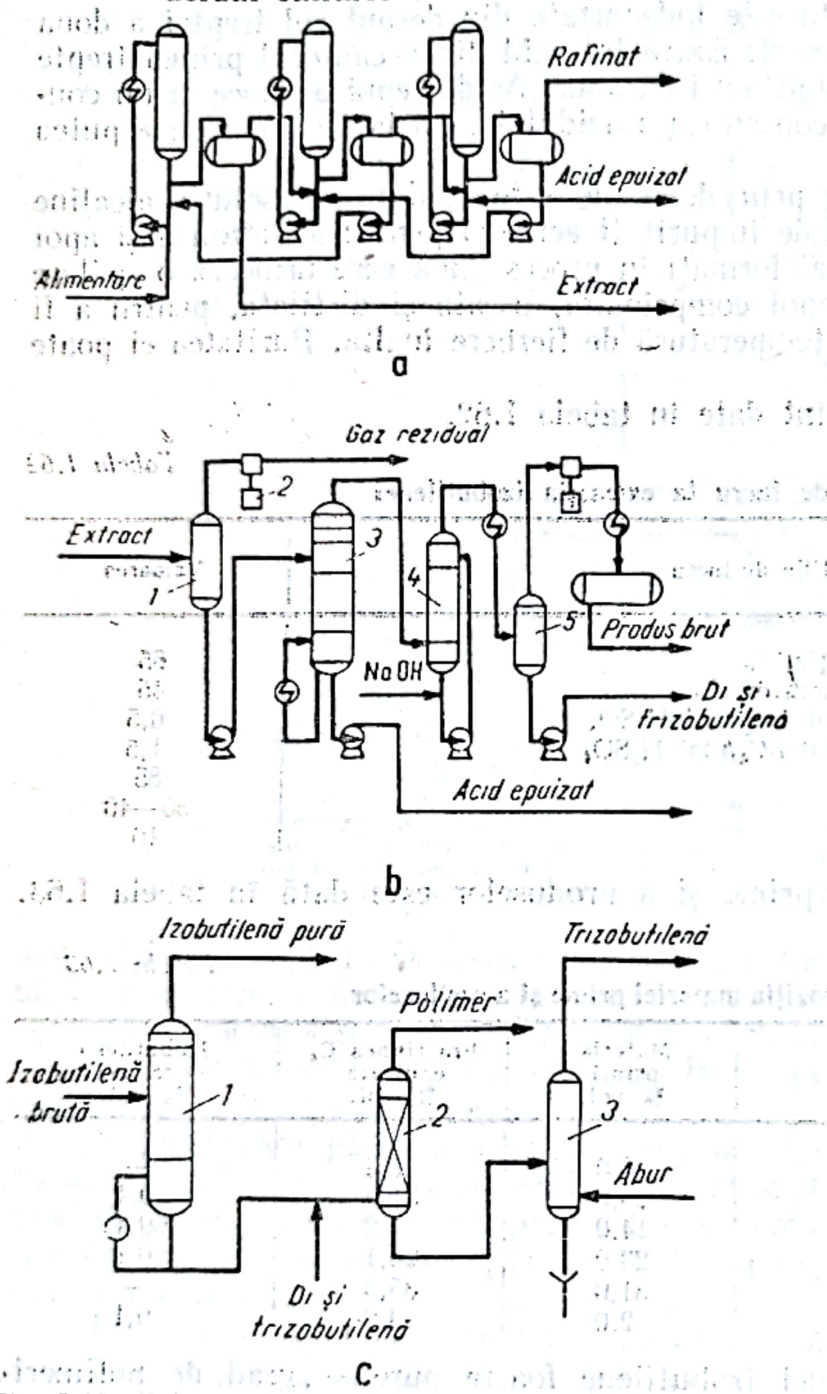


Fig. I.62. Schema instalaţiei de separare a izobutilenei prin absorbţie în H_2SO_4 50%:

a — secţia de reacţie; *b* — secţia de separare: *1* — coloană de evaporare prin detentă: *2* — ventil pentru evacuarea gazelor; p—coloană de desorbţie a izobutilenei; *4*—coloană pentru spălare cu substanţe alcaline; *5*—coloană de decantare; *6*—evacuare polimeri; *c*—secţiade purificare: *1*—coloană de distilare; *2*—coloană de separare a polimerului; *3* — coloană de desorbţie a trizobutilenei.

decantoare în contracurent, lucrînd la o presiune suficientă (8,4—12,6 at) pentru a menţine faza de hidrocarbură lichidă. Fiecare reactor este o coloană verticală, agitarea producîndu-se cu ajutorul pompelor centrifuge, astfel încît cele două faze să formeze o emulsie. Primul reactor lucrează la 38°C, al doilea la o temperatură mai joasă, iar al treilea sub temperatura ambiantă, pentru a mări selectivitatea procesului.

Efectul termic exoterm al reacţiei este preluat prin schimbătoare de căldură exterioare.

Rafinatul celui de al treilea reactor este neutralizat cu soluţii alcaline diluate, spălat cu apă şi evacuat. Faza acidă, conţinînd izobutilena sub formă de sulfat parţial hidrolizat la alcool *terţ*-butilic este evaporată prin detentă în vid pentru a elimina hidrocarburile dizolvate. Faza lichidă care rezultă este trimisă la regenerator în care au loc concomitent operaţiile de diluare şi reconcentrare. Regeneratorul este o coloană de distilare cu talere cu clopote şi refierbător cu termosifon. În partea de vîrf a coloanei sînt dispuse două talere de spălare pentru reţinerea picăturilor de acid antrenate.

Deshidratarea alcoolului *terţ*-butilic cu acid sulfuric produce atît monomer cît şi dimer, la concentraţii mai mari în acid. Căldura necesară reacţiei endoterme de deshidratare este furnizată de refluxul de apă al coloanei, provenite din refierbător, care concentrează acidul sulfuric pînă la 50%; acesta poate fi recirculat.

Produsul de vîrf al coloanei de regenerare, format din izobutilenă, alcool *terţ*-butilic nereacţionat, polimeri şi apă, se neutralizează şi se răceşte la 32°C, pentru condensarea polimerilor şi parţial a apei şi a alcoolului *terţ*-butilic. Vaporii de izobutilenă brută sînt comprimaţi, condensaţi şi trimişi la purificare prin distilare.

Din prima coloană se evacuează izobutilena pură ca produs de vîrf cu o puritate de 99,0—99,8%, iar alcoolul *terţ*-butilic şi polimerii încă rămaşi, ca produs de bază. Acesta se trece la o coloană de extracţie cu apă a alcoolului *terţ*-butilic şi la o coloană de distilare rezultînd succesiv polimeri, utilizabili pentru amestec în benzine şi alcool *terţ*-butilic care poate fi recuperat ca atare sau recirculat la reacţie.

Compoziţiile alimentării şi produsului sînt date în tabela I.64.

Ca materiale de construcţie se utilizează plumb pentru viteze mici (0,60—1,20 m/s) de circulaţie, pentru a nu se eroda filmul de sulfat de plumb format, şi monel pentru conducte şi pompe care funcţionează sub 65°C. La temperaturi înalte (de exemplu regeneratorul) se folo-

Tabela I.64

Compoziţia alimentării şi produsului în procedeul de extracţie cu acid sulfuric 50%

Componentul	Alimentare % greut.	Produsul % greut.
C_3	0,5	0,05
Izobutan	2,0	0,14
n-Butan	9,5	0,14
1-Butilenă	28,0	0,18
2-Butilenă	19,7	0,37
Izobutilenă	38,5	98,92
Butadienă	1,5	0,07
Pentene	0,3	0,06
Polimeri	—	max. 100 p.p.m.
Alcool *terţ*-butilic	—	max. 30 p.p.m.
Apă	max. 225	0,07
Amoniac	max. 113	

seşte oţel-carbon, acoperit prin sudură omogenă cu plumb şi placat cu grafit sau cu cărămizi antiacide.

Prin acest procedeu, izobutilena se recuperează în proporţie de 91% ca produs pur şi 5% ca produse secundare.

Izobutilena este un produs inflamabil şi prezintă un mare pericol de explozie. Limitele de explozie în aer sînt de 1,7—9,0% vol.

Izobutilena are în concentraţie mare o acţiune asfixiantă. Concentraţia maximă admisibilă în aer este de 4 000 p.p.m. La această concentraţie este perceptibil mirosul caracteristic de olefină.

Izobutilena se depozitează în recipiente de presiune, într-un loc răcoros, bine ventilat, la distanţă de surse de căldură.

În tabela I.65 se dau consumurile specifice de materiale şi utilităţi pentru diferitele faze în producţia de izobutilenă.

Tabela I.65

Consumuri specifice în producţia de izobutilenă

Procedeul / Materialul	Izomerizare		Extracţie cu H_2SO_4 50%
	În fază gazoasă	În fază lichidă	
$AlCl_3$, kg/m³	1,18	0,35	—
$SbCl_2$, kg/m³	—	0,15	—
HCl, kg/m³	0,98	0,10	—
Bauxită, kg/m³	6,15	—	—
NaOH, kg/m³	1,24	0,05	3 620
H_2SO_4 100%, t/t	—	—	4,53
Apă, t/t	0,0075	14,1	28
Abur, t/t	0,95	0,40	10,6
Energie electrică, kWh/t	1,54	0,20	7,2

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale izobutilenei sînt date în tabela I.66, iar presiunile de vapori în tabela I.67.

Coeficienţii ecuaţiei Antoine:

$$\lg p = A - \frac{B}{C + t},$$

au valorile:

$$A = 6{,}84134; \quad B = 923{,}200; \quad C = 240.$$

Tabela 1.66

Principalele constante fizice ale izobutilenei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	36,104
Temperatura de congelare, °C	—140,33
Temperatura de fierbere la 760 mmHg, °C	—6,9
Densitatea la 25°C şi la presiunea de saturaţie, g/cm³	0,5879
Limitele de explozie în aer la 760 mmHg şi la 20°C:	
inferioară	1,8
superioară	8,8
Temperatura critică, °C	134,73
Presiunea critică, at	39,45
Densitatea critică, g/cm³	0,234
Căldura de topire, kcal/mol	1,4175
Căldura de vaporizare:	
la 25°C, kcal/mol	4,92
la p.f., cal/g	87,7
kcal/mol	5,286
Căldura de combustie la 25°C şi presiune constantă:	
kcal/mol	604,036
cal/g	10766,7
Căldura de formare la 25°C, kcal/mol	—4, 4
Entropia la 25°C, cal/grd · mol	70,17
Energia liberă de formare la 25°C, kcal/mol	13,88
Indicele de refracţie la —20°C	1,3776
Căldura specifică, kcal/kg · grd la:	
133,96°C	0,4517
10,06°C	0,5173

Tabela 1.67

Presiunile de vapori ale izobutilenei

Temperatura °C	Presiunea mmHg	Temperatura °C	Presiunea mmHg
—81,95	10	— 6,900	760
—60,472	30	+ 0,333	1 000
—56,75	65,44	11,88	1 500
—49,309	100	30	3,444
—32,231	230	50	5,976
—25,30	357,8	75	10,86
—17,133	500	100	18,08
— 7,580	740	125	28,41
— 7,238	750		

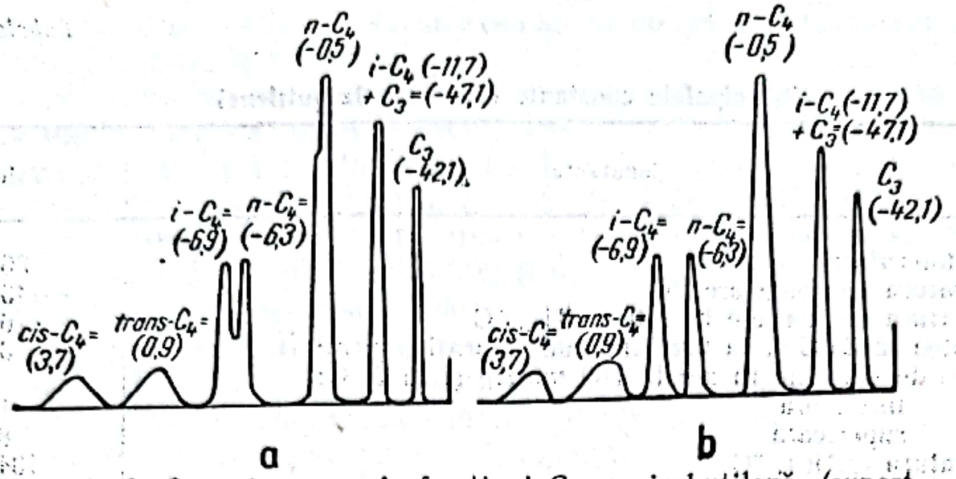


Fig. I.63. Cromatograme de fracţiuni C_4 cu izobutilenă (suport Sterchamol 30—100, 0°C, N_2 2000 ml/h, 1 at):
a — acetat de etil; *b* — dimetil-formamidă.

g. Metode de analiză

Izobutilena prezentă în amestecurile de hidrocarburi C_1—C_4 poate fi separată prin distilare pe coloana Podbielniak [22] preferîndu-se obţinerea de fracţiuni înguste analizate separat ulterior.

Deoarece *n*-butilenele nu reacţionează cu acid clorhidric anhidru, se poate doza izobutilena lichefiată prin reacţie cu acid clorhidric gazos şi măsurarea scăderii de volum [23].

În amestecul de hidrocarburi C_4 rezultate prin distilare, se dozează prin absorbţie în apă de brom totalul olefinelor iar prin absorbţie în acid sulfuric izobutilena.

Principalele metode de dozare sînt însă cele fizico-chimice şi în special cromatografia de gaz. Metoda se pretează la separări de hidrocarburi C_4 de 1-butilenă, de exemplu cu dimetil -sulfolan drept fază staţionară [24], sau de 2-butilenă [25]. Alte faze staţionare folosite sînt: diizobutil-ftalat [26], 3,3-hidroxi-dipropionitril [27], dimetil-formamidă [28, 29], di-2-etil-hexil-sebacat saturat cu azotat de argint [30], sulfolan şi dimetil-sulfolan [31, 32] etc., cu azot, heliu sau hidrogen drept gaz purtător (fig. I.63).

Dozarea izobutilenei în amestec cu izomerii săi se efectuează în condiţii bune prin spectrofotometrie în infraroşu (prisme şi cuvete din NaCl) cu benzi caracteristice la 3,2, 6—7 şi 10—12 μ.

Spectrometria de masă nu dă rezultate datorită asemănării spectrelor butilenelor, dar poate servi — împreună cu spectrofotometria în infraroşu — la dozarea altor produse.

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Eng. News. 22 aug., 1960, p. 17.
2. *Perry, S.T.* Ind. Eng. Chem., 51, 1959, p. 1121.
3. *Taraniski, M., Benson, S.M.* J. Amer. Chem. Soc., 85, nr. 18, 1963 p. 2887, 2890.
4. Brev. amer. 2386468/1939.

5. Brev. olandez 45638/1959.
6. Brev. amer. 2395274/1942.
7. *Ciapetta, F.G. Macuga, E. Y., Leum, L. M.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 2091.
8. *Messerly, G.H., Aston, J.G., Kennedy, R.M.* J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1940, p. 1630.
9. Brev. englez 512408/1940.
10. Petroleum Ref., **37**, 1958, p. 258
11. *Nenițescu, C.D., Avram, M., Sliam, E.* Bull. Soc. Chim. France, 1955, p. 1266.
12. *Mc Allister, H.S., Ross, E.W., Randlett, E.H., Carlson, I.G.* Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., **42**, 1946, p. 33.
13. *Ruedisluj, W.M.I., Evans, O.H., Fountain, B.E.* Petroleum Ref., **42**, 1963, p. 125.
14. *** Ullmans Enzyklopedie der technischen Chemie, **10**, München-Berlin, 1958, p.155.
15. *Frey, F. E., Huppke, W. F.* Ind. Eng. Chem. , **25**, 1933, p. 34.
16. *Burgin, J., Groll, H., Roberts, R. M.* Petroleum Ref., **17**, nr. 10, 1939, p. 495.
17. *Grosse, A. V.* Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 268.
18. *Kearby, K. K.* În: *Emmett, P. H.*, Catalysis **10**, Reinhold Publ. **3**, 1955, p. 453.
19. *Güterbock, H.* Polyisobutylen und Isobutylen Mischpolymerisate, Berlin, Springer Verlag, 1959. p. 4.
20. Brev. englez 570551/1940.
21. Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963, p. 186.
22. *Podbielniak, V. J., Preston, S. T.* Petroleum Eng., **27**, 1955, p. 205.
23. *Mc Millan, R.* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **9**, 1937, p. 511.
24. *Fredericks, E., Brooks, F. R.* Analyt. Chem., **28**, nr. 3, 1956, p. 297.
25. *Rody, P. Y., Rolb, J. C.* Proc. Roy. Soc. Londra, A, **249**, 1959 p. 532.
26. *Vidergant, M. S., Golbert, K. A., Savina, I. M., Afanasiev, M. I., Zimin, R. A., Bahareva, N. I.* Zavodskaya Lab., **28**, nr. 2, 1962, p. 149.
27. *Hallász, I., Wegner, E. Z.* Nature, **189**, 1961, p. 570.
28. *Hara, N., Shinida, H.* Bull. Japan Petrol. Inst,. **2**, 1960, p. 33.
29. *Wolf, F., Tornov, A.* Kolloid Z., **116**, 1959, p. 116.
30. *Zakaib, D. D.* Analyt. Chem., **32**, nr. 9, 1960, p. 1107.
31. *Helins, C. C., Narcaur, O. D.* Oil Gas. J., **55**, nr. 17, 1957, p. 146.
32. *van der Niel, A.* Nature, **187**, 1960, p. 142.

5. BUTADIENA

a. Generalități

Butadiena constituie principalul monomer al cauciucurilor sintetice. Homopolimerul — produs astăzi industrial — *cis*-1,4-polibutadiena este cel mai recent dintre derivații butadienei. Copolimerizarea cu stiren, α-metil -stiren, acrilonitril sau alți monomeri, în sisteme binare sau ternare duce la elastomeri care reprezintă peste 90% din producția cauciucurilor sintetice. Butadiena a devenit și un important intermediar în sinteza organică, pentru prepararea de acid izosebacic și anhidridă tetrahidroftalică cu utilizări în domeniul plastifianților, acid adipic și hexametilen-diamină (v. acolo), amino-acizi superiori etc.

Consumul de butadienă în S.U.A. pentru diferite utilizări este dat în tabela I.68 [1,2].

5. Brev. olandez 45638/1959.
6. Brev. amer. 2395274/1942.
7. *Ciapetta, F.G. Macuga, E. Y., Leum, L. M.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 2091.
8. *Messerly, G.H., Aston, J.G., Kennedy, R.M.* J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1940, p. 1630.
9. Brev. englez 512408/1940.
10. Petroleum Ref., **37**, 1958, p. 258
11. *Nenițescu, C.D., Avram, M., Sliam, E.* Bull. Soc. Chim. France, 1955, p. 1266.
12. *Mc Allister, H.S., Ross, E.W., Randlett, E.H., Carlson, I.G.* Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., **42**, 1946, p. 33.
13. *Ruedisluj, W.M.I., Evans, O.H., Fountain, B.E.* Petroleum Ref., **42**, 1963, p. 125.
14. *** Ullmans Enzyklopedie der technischen Chemie, **10**, München-Berlin, 1958, p.155.
15. *Frey, F. E., Huppke, W. F.* Ind. Eng. Chem. , **25**, 1933, p. 34.
16. *Burgin, J., Groll, H., Roberts, R. M.* Petroleum Ref., **17**, nr. 10, 1939, p. 495.
17. *Grosse, A. V.* Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 268.
18. *Kearby, K. K.* În: *Emmett, P. H.*, Catalysis **10**, Reinhold Publ. **3**, 1955, p. 453.
19. *Güterbock, H.* Polyisobutylen und Isobutylen Mischpolymerisate, Berlin, Springer Verlag, 1959. p. 4.
20. Brev. englez 570551/1940.
21. Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963, p. 186.
22. *Podbielniak, V. J., Preston, S. T.* Petroleum Eng., **27**, 1955, p. 205.
23. *Mc Millan, R.* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **9**, 1937, p. 511.
24. *Fredericks, E., Brooks, F. R.* Analyt. Chem., **28**, nr. 3, 1956, p. 297.
25. *Rody, P. Y., Rolb, J. C.* Proc. Roy. Soc. Londra, A, **249**, 1959 p. 532.
26. *Vidergant, M. S., Golbert, K. A., Savina, I. M., Afanasiev, M. I., Zimin, R. A., Bahareva, N. I.* Zavodskaya Lab., **28**, nr. 2, 1962, p. 149.
27. *Hallasz, I., Wegner, E. Z.* Nature, **189**, 1961, p. 570.
28. *Hara, N., Shinida, H.* Bull. Japan Petrol. Inst,. **2**, 1960, p. 33.
29. *Wolf, F., Tornov, A.* Kolloid Z., **116**, 1959, p. 116.
30. *Zakaib, D. D.* Analyt. Chem., **32**, nr. 9, 1960, p. 1107.
31. *Helins, C. C., Narcaur, O. D.* Oil Gas. J., **55**, nr. 17, 1957, p. 146.
32. *van der Niel, A.* Nature, **187**, 1960, p. 142.

5. BUTADIENA

a. Generalități

Butadiena constituie principalul monomer al cauciucurilor sintetice. Homopolimerul — produs astăzi industrial — *cis*-1,4-polibutadiena este cel mai recent dintre derivații butadienei. Copolimerizarea cu stiren, α-metil -stiren, acrilonitril sau alți monomeri, în sisteme binare sau ternare duce la elastomeri care reprezintă peste 90% din producția cauciucurilor sintetice. Butadiena a devenit și un important intermediar în sinteza organică, pentru prepararea de acid izosebacic și anhidridă tetrahidroftalică cu utilizări în domeniul plastifianților, acid adipic și hexametilen-diamină (v. acolo), amino-acizi superiori etc.

Consumul de butadienă în S.U.A. pentru diferite utilizări este dat în tabela I.68 [1,2].

Tabela I.68

Consumul de butadiene în S.U.A.

Domeniul de utilizare	1962		Prevederi pentru 1967	
	mii tone	%	mii tone	%
Cauciuc butadien-stirenic	758	75,9	612	54,5
Cauciuc nitril	34	3,4	41	3,7
Nailon 66	46	4,6	68	6,0
Copolimer acrilonitril-butadien-stirenic	10	1,1	34	3,0
Polibutadienă	96	9,6	318	28,3
Alte domenii de utilizare	36	3,6	41	3,7
Export	18	1,8	9	0,8
Total	998	100,0	1 123	100,0

Producţia de butadienă cunoaşte o creştere continuă şi accentuată, rezultată atît din mărirea consumului cauciucurilor clasice cît şi din apariţia unor noi tipuri de cauciuc, în special a celor butadienice stereospecifice. În tabela I.69 este prezentată producţia de butadienă [3—5].

Tabela I.69

Producţia de butadiene în cîteva ţări capitaliste

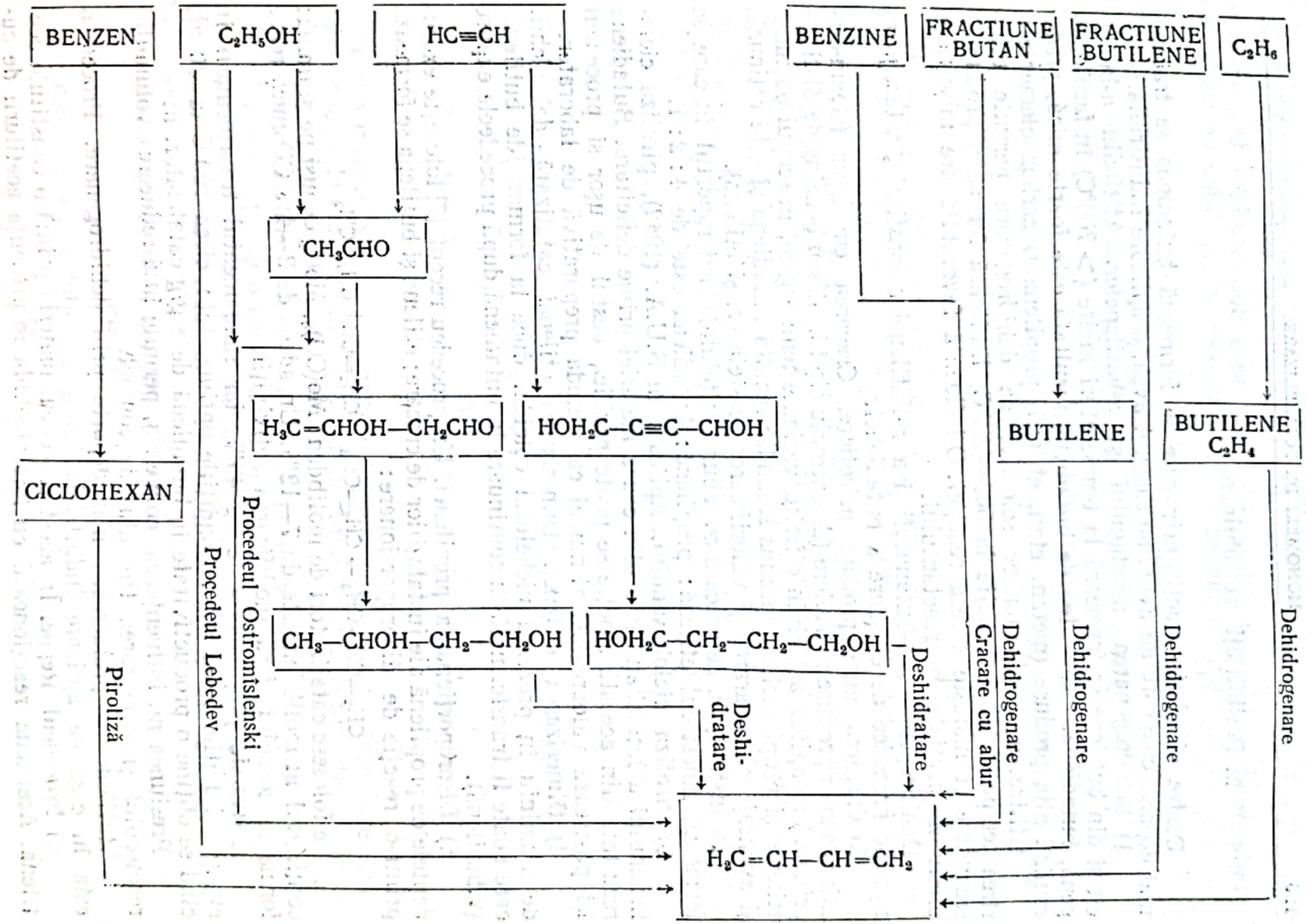
Ţara producătoare	1955	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1970
S.U.A.	640	902	945	998	1 043	1 091	1 121	1 134
Japonia	—	16,3	35,2	47,6	63,8	70	117	200
R.F.G.	—	—	38	—	—	68	—	—
Franţa	—	—	43	—	65	—	95	—

Baza de materie primă pentru producţia de butadienă este variată, după cum rezultă din schema următoare. Astăzi însă, sursele petrochimice înlocuiesc total celelalte materii prime. Producţia de butadienă provine în prezent, aproape exclusiv din fracţiunea butan-butilene (BB) a gazelor de rafinărie şi din cracarea cu abur a benzinelor, în care se formează cantităţi relativ mari de butadienă. În tabela I.70 se indică consumul de butilene pentru butadienă [6].

Tabela I.70

Consumul de butilene pentru producţia de butadienă în S.U.A.

Anul	1955	1956	1957	1958	1960	1965
Mii tone	850	900	925	865	1 200	1 350



Scanned with OKEN Scanner

b. Posibilităţi de obţinere

Dintre diferitele reacţii prin care se formează butadiena se tratează mai departe cele care au avut, au sau pot avea, o aplicare industrială.

1) **Dehidrogenarea *n*-butanului şi *n*-butilenelor.** Atît din *n*-butan, cît şi din butilene se formează la temperaturi înalte (> 700°C) în fază omogenă, butadienă. Cantitatea de butadienă rezultată este foarte mică, predominînd alte produse (metan, etan, etilenă, propilenă şi carbon elementar).

Utilizarea catalizatorilor selectivi de dehidrogenare permite coborîrea temperaturii de reacţie la 500—600°C, limitează formarea produselor secundare şi măreşte viteza reacţiei. O influenţă favorabilă are mişcorarea presiunii parţiale a reactantului.

Dehidrogenarea *n*-butanului şi a *n*-butilenelor constituie, astăzi principalele procedee de obţinere a butadienei.

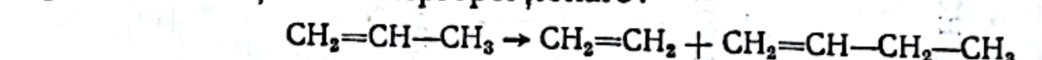
2) **Cracarea unor produse petroliere.** Cracarea cu abur (steam-cracking) a unor produse petroliere (de exemplu ţiţei brut sau benzine de distilare primară) se aplică astăzi în diferite variante tehnologice, în scopul obţinerii etilenei şi propilenei. Ca produs secundar rezultă butadiena şi este raţională şi avantajoasă separarea şi valorificarea acesteia (v. şi etilena).

În instalaţiile de cracare cu abur a ţiţeiului brut raportul în care se formează amestecul etilenă: propilenă: butadienă este de 4 : 2 : 1.

3) **Piroliza ciclohexanului.** Aplicată în S.U.A. (1942), piroliza ciclohexanului a fost abandonată din cauza materiei prime deficitare. Butadiena rezultată din această reacţie se poate purifica destul de uşor şi procedeul îşi păstrează valoarea astăzi numai ca metodă preparativă de laborator.

4) **Dimerizarea etilenei.** Dimerizarea etilenei catalizată de alchili de aluminiu în prezenţa nichelului coloidal duce la formare de butilenă, care poate fi transformată în continuare în butadienă după procedeele expuse (v.butilenă).

5) **Disproporţionarea propilenei.** Un procedeu recent [7] foloseşte excendentele de propilenă ale instalaţiilor de cracare; etilena şi butilena se formează printr-o reacţie de disproporţionare:



$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

Se folosesc catalizatori de molibden: $Mo(CO)_6$, MoO_3 depuşi pe alumină; conţinutul în molibden este de 7—12%. Un adaos de 2—4% CO micşorează formarea cocsului, fără modificarea activităţii.

Conversia propilenei este de 43%, iar randamentul transformării în etilenă şi butilenă de 96%. Condiţiile optime sînt: circa 160°C la 30 at, cînd se obţine o productivitate în butadienă de 8 g/g catalizator. h.

Presiunea nu influenţează conversia, permite însă reducerea volumului reactorului şi micşorarea timpului de contact.

Butilena se prelucrează mai departe prin dehidrogenare. Procedeul este în curs de aplicare industrială.

6) **Procedeul Reppe.** În acest procedeu, materia primă o constituie acetilena. Acetilena reacţionează cu formaldehida în prezenţa acetilurii de cu-

pru, formînd 1,4-butindiol, care este hidrogenat catalitic la 1,4-butandiol; deshidratarea catalitică a acestuia duce la butadienă (80%):

$$HC{\equiv}CH + 2CH_2O \xrightarrow{Cu_2C_2} HO{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

$$HO{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow[(Ni + Cu + Mn)]{70-140°C,\ 200-300\ at} HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[catalizator]{280°C} \begin{array}{c} H_2C{-}CH_2 \\ | \quad\ \ | \\ H_2C \quad CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array} \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Procedeul, deşi încercat pe scară mai mare nu s-a dezvoltat, în special din cauza investiţiilor mari şi a necesităţii de a lucra cu acetilenă sub presiune.

7) **Procedeul prin aldol.** Ca şi în procedeul Reppe materia primă o constituie acetilena. Procedeul a fost elaborat şi aplicat în Germania înainte şi în timpul celui de-al doilea război mondial, constînd în adiţia apei la acetilenă, în prezenţa unui catalizator pe bază de mercur. Acetaldehida formată este condensată; aldolul obţinut este hidrogenat la 1,3-butilenglicol, prin deshidratarea căruia se obţine butadienă (81%):

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[(Hg^{2+} + H^+)]{+\ H_2O} CH_3CHO \xrightarrow[(HO^-)]{20-30°C} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CHO$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow[50-150°C,\ 300\ at\ (Cu + Cr/SiO_2)]{+\ H_2} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_2OH$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow[catalizator]{270°C} 2H_2O + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Dezavantajul procedeului constă în numărul mare de faze, presiune de 300—500 at la faza de hidrogenare a aldolului, reactoare placate cu cupru şi investiţii mari.

8) **Procedeul Lebedev.** În procedeul Lebedev ca şi în procedeul Ostromîslenski materia primă o constituie alcoolul etilic.

Butadiena se obţine într-o singură treaptă: printr-un proces catalitic de deshidratare — dehidrogenarea alcoolului etilic la circa 450°C, au loc următoarele reacţii:

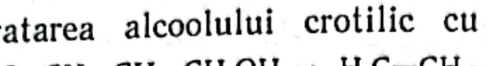
— dehidrogenarea alcoolului etilic:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

— condensarea aldolică a acetaldehidei:

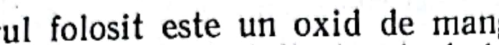
$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CHOHCH_2CHO$$

— deshidratarea aldolului:



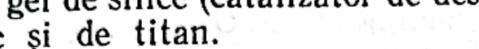
$$CH_3CHOHCH_2CHO \rightarrow CH_3CH{=}CH{-}CHO + H_2O$$

— hidrogenarea crotonaldehidei prin transfer de hidrogen de la alcool etilic:



$$CH_3CH{=}CH{-}CHO + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_2OH + CH_3CHO$$

— deshidratarea alcoolului crotilic cu deplasarea dublei legături:



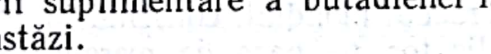
$$H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_2OH \rightarrow H_2C{=}CH{-}CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Catalizatorul folosit este un oxid de mangan (catalizator de dehidrogenare) depus pe gel de silice (catalizator de deshidratare) cu adaosuri de oxizi de fier, de zinc și de titan.

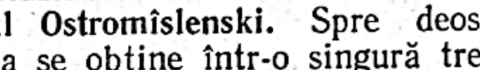
Conversia la o trecere este de 20—25%, randamentul în butadienă atingînd 50—60% (30—35% greut.).

Tehnologia procesului este simplă, însă folosirea unei materii prime scumpe, consumul mare de alcool (2,4 t alcool/t butadienă), investițiile mari (din cauza investițiilor necesare pentru obținerea alcoolului etilic) și necesitatea purificării suplimentare a butadienei fac ca acest procedeu să fie cu totul depășit astăzi.

9) **Procedeul Ostromîslenski.** Spre deosebire de procedeul Lebedev în care butadiena se obține într-o singură treaptă, în procedeul Ostromîslenski sînt necesare două trepte: dehidrogenarea alcoolului etilic la acetaldehidă urmată de obținerea butadienei din alcool și acetaldehidă:



$$2CH_3{-}CHO \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O$$



$$CH_3{-}CH_2OH + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CHO + H_2O$$

Catalizatorul cel mai eficace pentru obținerea butadienei din alcool etilic și acetaldehidă este oxidul de tantal pe gel de silice, concentrația optimă fiind de 2% oxid metalic față de suport.

În literatura de specialitate mai sînt indicați oxizii de hafniu și de toriu, care dau rezultate destul de bune, precum și alumina cu care însă se obțin conținuturi mari în butilenă.

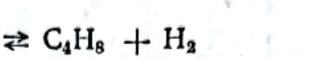
Randamentul față de alcoolul etilic este de 55—60%, față de acetaldehidă de 75—80%, randamentul global fiind de 63—65%. Industrial, rezultate optime s-au obținut cu un raport molar alcool etilic: acetaldehidă de 2,75: 1 la 350°C.

Procedeul prezintă același inconvenient ca și procedeul Lebedev (utilizarea unei materii prime — alcool etilic — scumpe și obținerea de produse secundare în cantitate mare) astăzi nemaifiind aplicat.

c. Termodinamica și cinetica

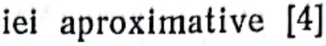
Dehidrogenarea butanului și butilenelor constituind procedeele după care se obține cea mai mare parte a butadienei produse astăzi, în cele ce urmează expunerea datelor termodinamice și cinetice se va limita la reacțiile respective.

1) **Termodinamica procesului de deshidrogenare a butanului.** Echilibrul reacţiei de dehidrogenare:



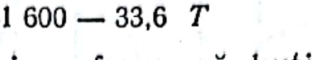
$$C_4H_{10} \rightleftarrows C_4H_8 + H_2 \quad (1)$$

se poate calcula cu ajutorul ecuaţiei aproximative [4]:

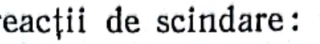


$$\Delta G = 31\,600 - 33{,}6\ T \quad (2)$$

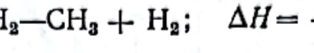
La dehidrogenarea *n*-butanului se formează butilene normale 1 şi 2 (*cis* şi *trans*); concomitent au loc reacţii de scindare:



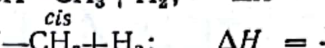
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2; \quad \Delta H = +31{,}4 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$



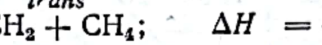
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2; \quad \Delta H = +28{,}2 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}\overset{cis}{CH_3} + H_2; \quad \Delta H = +27{,}7 \text{ kcal/mol} \quad (5)$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + \overset{trans}{CH_4}; \quad \Delta H = +17{,}6 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$



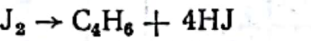
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3; \quad \Delta H = +17{,}0 \text{ kcal/mol.} \quad (7$$

Compoziţiile de echilibru ale reacţiei de dehidrogenare a butanului sînt reprezentate în fig. I.64 şi I.65. Alte date termodinamice sînt citate în literatura de specialitate [8].

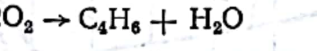
Deoarece atît la dehidrogenarea termică a *n*-butanului cît şi la dehidrogenarea termică a *n*-butilenelor conversia este mică şi reacţiile secundare sînt intense, reacţia de dehidrogenare se conduce în prezenţa catalizatorilor.

Creşterea conversiei se poate obţine prin creşterea temperaturii la care se conduce reacţia şi prin micşorarea presiunii. Creşterea temperaturii atrage însă o intensificare a reacţiilor secundare, iar presiunile foarte joase sînt greu de obţinut industrial, astfel încît se caută echilibrarea acestor doi factori contradictorii.

Deplasarea echilibrului reacţiilor de dehidrogenare se poate realiza prin folosirea unor acceptori de hidrogen. Rezultate bune s-au obţinut cu iod şi cu oxigen.



$$C_4H_{10} + 2J_2 \rightarrow C_4H_6 + 4HJ$$



$$C_4H_8 + 1/2O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$$

2) **Catalizatori de dehidrogenare.** Studiile fundamentale privind mecanismul acţiunii catalitice sînt date în literatura de specialitate [9—11].

O caracteristică a catalizatorilor de dehidrogenare o constituie depunerea de cocs în timpul reacţiei; prin arderea cocsului, pe catalizator, se generează căldura necesară reacţiei endoterme.

În industrie s-au creat catalizatori specifici pentru anumite tipuri de reacţii de dehidrogenare respectiv de regenerare. Unii dintre catalizatorii mai frecvent utilizaţi sînt cuprinşi în tabela I.71, precizîndu-se şi condiţiile de reacţie sau de regenerare [15].

Dezactivarea catalizatorilor, ca urmare a depunerilor de cocs depinde, printre altele de conţinutul în componentă activă. Regenerarea se execută

Scanned with OKEN Scanner

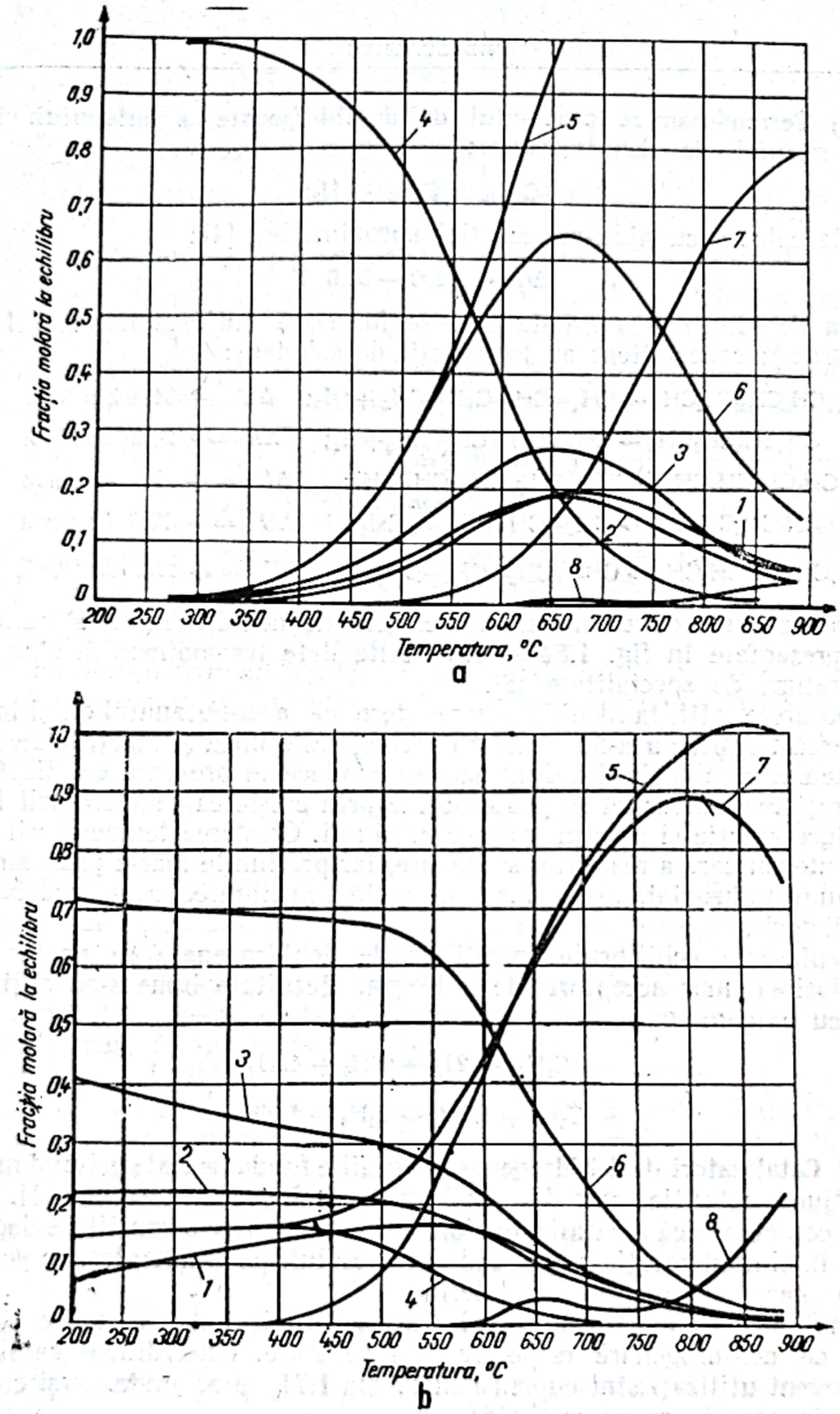


Fig. I.64. Compoziția la echilibru a reacției de dehidrogenare în funcție de temperatură:

a — la 1 at; *b* — la 125 mmHg; *1* — 1-butilene; *2* — 2-*cis*-butilene; *3* — 2-*trans*-butilene; *4* — butan; *5* — hidrogen; *6* — total butilene; *7* — total butadiene; *8* — total acetilene.

Scanned with OKEN Scanner

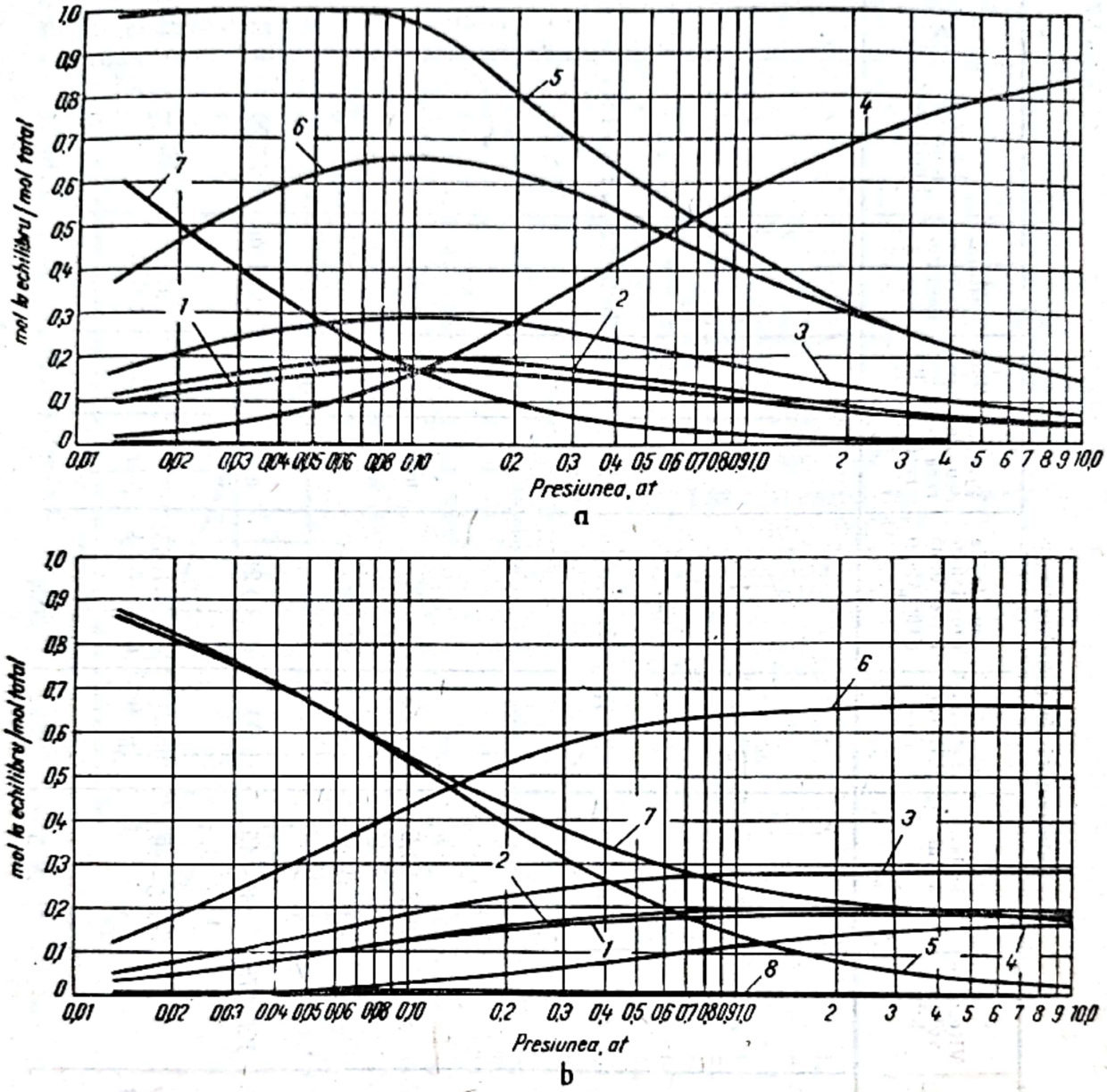


Fig. 1.65. Compoziţia la echilibru a reacţiei de dehidrogenare în funcţie de presiune:
a — la 530°; C; *b* — la 593°C; *1* — 1-butadienă; *2* — 2-*cis*-butilenă; *3* — 2-*trans*-butilenă; *4* — butan; *5* — hidrogen; *6* — total butilene; *7* — total butadiene; *8* — total acetilene.

fie cu aer (mai frecvent), fie cu abur; pentru ultimul caz, conversia aburului este reprezentată în fig. I.66.

Activitatea catalizatorilor scade cu numărul operaţiilor de regenerare, după cum reiese din fig. I.67.

Catalizatorul trebuie astfel selecţionat încît să permită echilibrarea termică a reacţiei de dehidrogenare cu cea de formare de cocs, importantă în condiţiile de regim adiabatic.

Tabela 1.71

Catalizatori de dehidrogenare

Denumirea comercială	Compoziția %	Temperatura, °C	Viteza de volum h^{-1}	Randamentul %	Selectivitatea %	Durata de funcționare între două regenerări, h	Procedeul de regenerare	Viața catalizatorului luni	Hidrocarbura dehidrogenată	Raportul hidrocarburi: abur	Bibliografie
1707	18,4 Fe_2O_3 4,6 K_2O 72,4 MgO 4,6 CuO	630	400	20,2	70—73	1	—	—	butilene	1:10—1:14	[12]
105	90,0 Fe_2O_3 4,0 Cr_2O_3 6,0 K_2CO_3	620	400	19—20,3	69—75	188	abur	12	butilene	1:10—1:14	[12]
205	Față de 105 conținutul în K_2CO_3 este mai mare	621–667	500	19,5–20,5	73—75	24	abur	—	butilene	1·8	
Dow	$Ca_3Ni(PO_4)_6$ + 2% Cr_2O_3, pe suport	565–663	125–175	35—45	90	0,25	aer+ abur	9	butilene	1:18,20	[13]
Houdry	18–20 Al_2O_3 Cr_2O_3	593–677 600–621		42,5—49,5	90—94 61,9	0,25—0,45 0,09—0,14	— aer	— 12	butan butilene	1:20 —	[14]
1490	—	649	—	20,5	74	8000	—	—	—	1:10	

3) **Cinetica.** În afara reacţiilor catalitice, la dehidrogenarea *n*-butanului şi a *n*-butilenelor în condiţii industriale se desfăşoară şi reacţii necatalitice, care influenţează distribuţia totală a produselor de reacţie.

Descompunerea termică omogenă a *n*-butanului decurge după un mecanism radicalic conform schemei următoare [16]:

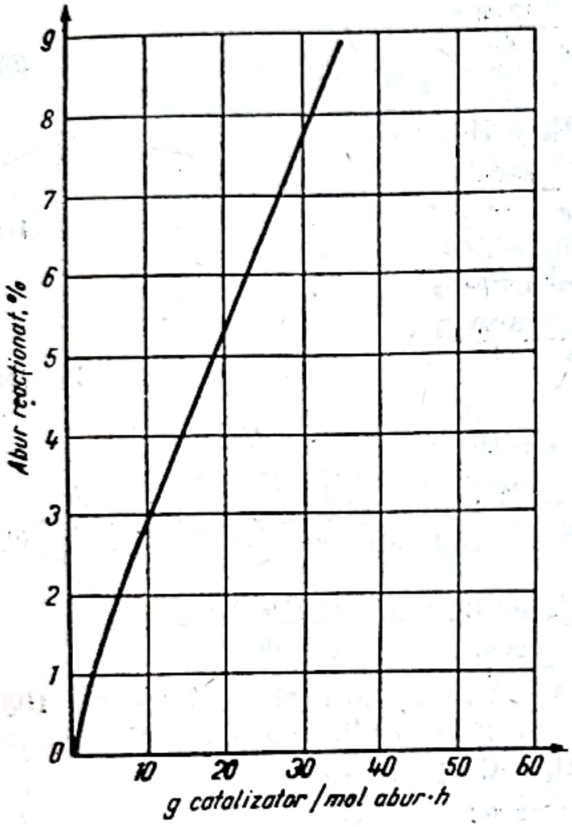


Fig. I.66. Regenerarea catalizatorului cu abur (668°C, 1 at, butadienă în alimentare 3,6%).

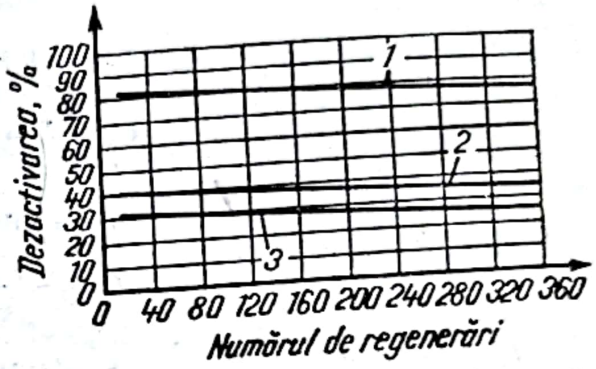


Fig. I.67. Dezactivarea catalizatorului prin regenerare:
1 — randamentul faţă de butanul transformat; *2* — conversie; *3* — randamentul faţă de butanul introdus.

A. Reacţii de iniţiere

$$C_4H_{10} \xrightarrow{k_1} CH_3^{\bullet} + C_3H_7$$

$$k_1 = 10^{12} \cdot e^{-\frac{79\,000}{RT}} \qquad (1)$$

$$C_4H_{10} \xrightarrow{k_2} 2C_2H_5^{\bullet}$$

$$k_2 = 10^{3} \cdot e^{-\frac{82\,000}{RT}} \qquad (2)$$

B. Reacţii de propagare

$$C_4H_{10} + H^{\bullet} \xrightarrow{k_3} C_4H_9^{\bullet} + H_2$$

$$k_3 = 10^{13} \cdot e^{-\frac{93\,000}{RT}} \qquad (3)$$

$$C_4H_{10} + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_4} C_4H_9^{\bullet} + CH_4$$

$$k_4 = 10^{11} \cdot e^{-\frac{8\,300}{RT}} \qquad (4)$$

$$C_4H_{10} + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_5} C_4H_9^{\cdot} + C_2H_6$$

$$k_5 = 10^{11} \cdot e^{-\frac{7\,000}{RT}} \tag{5}$$

$$C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_6} C_2H_4 + H\cdot$$

$$k_6 = 10^{14} \cdot e^{-\frac{39\,500}{RT}} \tag{6}$$

$$C_3H_7 \xrightarrow{k_7} C_3H_6 + H\cdot$$

$$k_7 = 10^{14} \cdot e^{-\frac{46\,000}{RT}} \tag{7}$$

$$C_3H_7 \xrightarrow{k_8} C_2H_4 + CH_3^{\cdot}$$

$$k_8 = 10^{14} \cdot e^{-\frac{26\,000}{RT}} \tag{8}$$

$$C_4H_9 \xrightarrow{k_9} C_4H_8 + H\cdot$$

$$k_9 = 10^{13} \cdot e^{-\frac{29\,000}{RT}} \tag{9}$$

$$C_4H_9 \xrightarrow{k_{10}} C_3H_6 + CH_3^{\cdot}$$

$$k_{10} = 10^{13} \cdot e^{-\frac{24\,500}{RT}} \tag{10}$$

$$C_4H_9 \xrightarrow{k_{11}} C_2H_4 + C_2H_5^{\cdot}$$

$$k_{11} = 10^{13} \cdot e^{-\frac{26\,000}{RT}} \tag{11}$$

C. Reacţii de întrerupere

$$H\cdot + H\cdot \xrightarrow{k_{12}} H_2 k_{12}$$

k_{12} avînd valori foarte mici

$$H\cdot + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{k_{13}} CH_4 k_{13}$$

k_{13} avînd valori foarte mici

$$H\cdot + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_{14}} C_2H_6$$

$$k_{14} = 10^{13} \tag{12}$$

$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{k_{15}} C_2H_6$$

$$k_{15} = 10^{11} \tag{13}$$

$$CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_{16}} C_3H_8$$

$$k_{16} = 10^{11} \tag{14}$$

$$C_2H_5^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot} \xrightarrow{k_{17}} C_4H_{10}$$

$$k_{17} = 10^{11} \tag{15}$$

D. Reacții secundare

$$C_3H_6 + H^{\cdot} \xrightarrow{k_{18}} C_3H_7^{\cdot}$$

$$k_{18} = 10^{13} \cdot e^{-\frac{5\,000}{RT}} \tag{18}$$

$$C_3H_6 + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{k_{19}} C_4H_9^{\cdot}$$

$$k_{19} = 10^{11} \cdot e^{-\frac{5\,000}{RT}} \tag{19}$$

Mecanismul propus corespunde datelor experimentale (descompunerea termică a n-C_4H_{10} la 460—560°C, 1 at și conversii de 10—50%) iar cantitatea de butan transformat este dată de ecuația:

$$-\frac{d\,[C_4H_{10}]}{dt} = (k_3[H^{\cdot}] + k_4[CH_3^{\cdot}] + k_5[C_2H_5^{\cdot}])\,[C_4H_{10}] \tag{20}$$

În reacțiile de propagare, hidrogenul este produs numai în reacția (3), metanul în (4) și etanul în reacția (5), astfel încît ecuația (20) devine:

$$-\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = \frac{d}{dt}([H_2] + [CH_4] + [C_2H_6])$$

Constantele de viteză de reacție determinate pe baza datelor experimentale și deduse din ecuația reactorului cu deplasare totală, verifică la conversii incipiente atît un ordin 1 cît și un ordin 2 al sistemului de reacții menționate. Se pare că la conversii mai mari ordinul real de reacție este situat între 1 și 2.

Ecuațiile de viteză corespunzătoare acestor ordine și pe baza cărora se poate calcula cantitatea de butan descompusă omogen sînt:

$$r_1 = 54.10^{12} \cdot e^{-\frac{54\,600}{RT}} \cdot [C_4H_{10}]$$

$$r_2 = 0{,}032.10^{14} \cdot e^{-\frac{56\,800}{RT}} \cdot [C_4H_{10}]^2$$

Dehidrogenarea n-butanului pe catalizatori pe bază de oxid de aluminiu și oxid de crom, este determinată ca viteză de reacția de pe suprafața catalizatorului [17].

În reacţii secundare butanul este distrus prin cracare omogenă, după o cinetică de pseudoordinul 1; butilena este cracată cu aceeaşi viteză ca şi butanul. Produsele de reacţie nu blochează centrele active ale catalizatorului, neintervenind astfel în expresia vitezei globale de reacţie.

Reacţia principală de dehidrogenare a butanului pe suprafaţa catalizatorului necesită prezenţa unui centru activ dublu; ecuaţia de viteză este de tipul:

$$r_{m_1} = \frac{c_2\left(p_A - \frac{p_R p_S}{H_2}\right)}{(1 + p_A K_A + p_R K_R + B)^2} \tag{1}$$

La conversie nulă (viteza de volum infinită), expresia (1) se reduce la viteza iniţială:

$$r_{m_1} = \frac{c_2 p}{(1 + p_A K_A)^2} \tag{2}$$

care poate fi scrisă şi sub forma:

$$\sqrt{\frac{p_A}{r_{m_1}}} = \frac{1}{\sqrt{c_2}} + \frac{K_A}{\sqrt{c_2}} p_A \tag{3}$$

Reprezentarea $\sqrt{p_A/r_{m1}} = f\,(p_A)$ indică o dreaptă, din panta şi intersecţia căreia rezultă:

c_2 (571°C) = 0,0676, mol/kg. catalizator. h. at;

K_A (571°C) = 0,450,1/at.

Folosind valoarea constantei de echilibru dedusă din extrapolarea vitezei de reacţie la o viteză de volum nulă:

$$\lg K = -\frac{28\,800}{4{,}575\ T} + 6{,}7532$$

ecuaţia de viteză (1) devine:

$$r_{m_1} = \frac{c_2\left(p_A - \frac{p_R p_S}{K}\right)}{[1 + p_A K_A + p_{RS}(K_R + K_S)]} \tag{4}$$

în care $p_{RS} = (p_R + p_S)/2$ este presiunea parţială medie a hidrogenului şi butilenelor.

Vitezele reacţiilor secundare au expresiile:

Cracarea butanului:

$$r_{m_2} = k_2 p_A \tag{5}$$

cracarea butilenelor:

$$r_{m_3} = k_2 p_R \tag{6}$$

După determinarea experimentală a constantelor de viteză şi de echilibru, ecuaţiile de viteză (4), (5), (6), se introduc în ecuaţia caracteristică a reactorului catalitic:

$$\frac{W}{F} = \int_0^x \frac{dx}{r_m} \qquad (7)$$

Din rezolvarea simultană a celor trei ecuaţii de tip (7), corespunzătoare vitezelor r_{m_1}, r_{m_2}, r_{m_3} rezultă reprezentările din fig. I.68 — I.71.

Din examinarea acestora reiese că producţia de butilene este favorizată de creşterea temperaturii şi de scăderea presiunii. Selectivitatea este de asemenea sensibil îmbunătăţită prin scăderea presiunii.

Rezultatele calculate, reprezentate în fig. I.68 — I.71 au fost confirmate experimental satisfăcător şi ele pot fi utilizate pentru a obţine o imagine a influenţei variaţiei diferiţilor parametri.

Dehidrogenarea catalitică a *n*-butilenelor cuprinde următoarele reacţii paralele şi succesive:

— cracarea necatalitică (termică) a *n*-butilenelor;
— cracarea necatalitică a *n*-butanului;
— cracarea necatalitică a butadienei;
— polimerizarea necatalitică a butadienei;
— cracarea necatalitică a dimerului butadienei;
— cracarea catalitică a butadienei;
— polimerizarea catalitică a butadienei;
— cracarea catalitică a dimerului de butadienă;
— cracarea catalitică a *n*-butilenelor;
— dehidrogenarea catalitică a *n*-butilenelor;
— reacţia catalitică între carbon şi abur.

Compoziţia fracţiunii de butilene, în % mol, care a fost folosită pentru determinarea cineticii reacţiei de dehidrogenare este următoarea [18]:

izobutan	0,6	*cis*-2-butilenă	28,0
izobutilene	6,0	*trans*-2-butilenă	21,5
n-1-butilenă	29,2	*n*-butan	10,9
butadienă	3,6	hidrocarburi superioare	0,2

Viteza reacţiilor necatalitice a fost determinată prin umplerea reactorului cu cuarţ, care din punct de vedere catalitic este inactiv, avînd aceleaşi dimensiuni de particule şi spaţii libere ca şi catalizatorul folosit.

Vitezele reacţiilor catalitice se determină prin scăderea vitezelor reacţiilor necatalitice calculate anterior din vitezele de reacţie totale.

Determinările experimentale, corelate pe baza unor ipoteze de mecanism de reacţie catalitică au dus la rezultatele din tabela I.72.

Scanned with OKEN Scanner

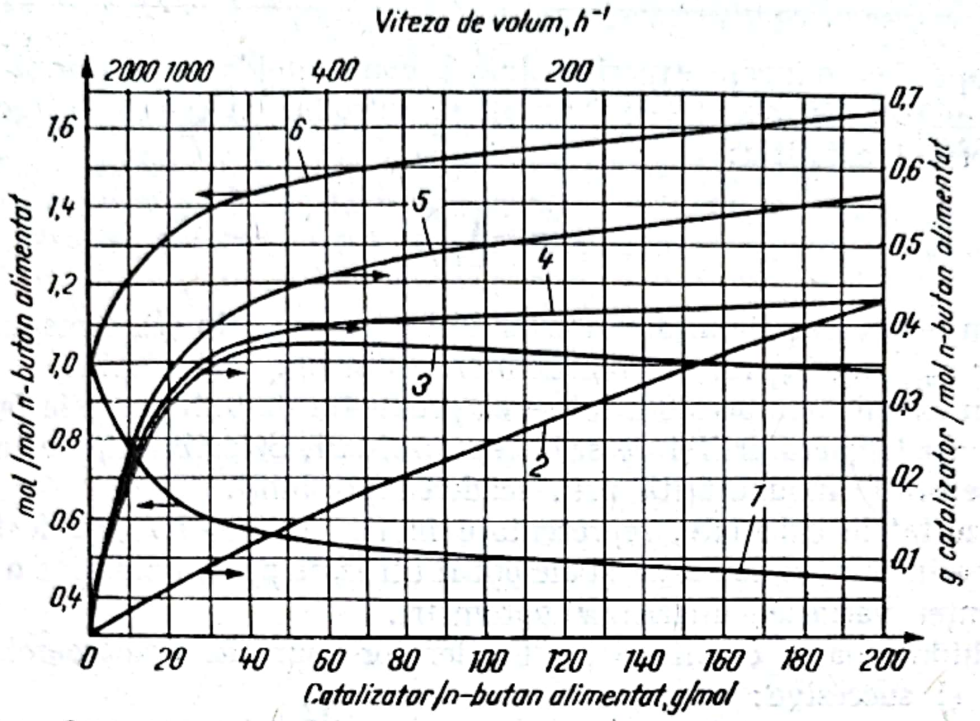


Fig. I.68. Distribuţia produşilor de reacţie la dehidrogenarea catalitică a *n*-butanului la 1 at şi 571°C:

1 — *n*-butan nereacţionat; *2* — produse de dezalchilare; *3* — butilene *4* — hidrogen; *5* — *n*-butan transformat; *6* — total moli de produs.

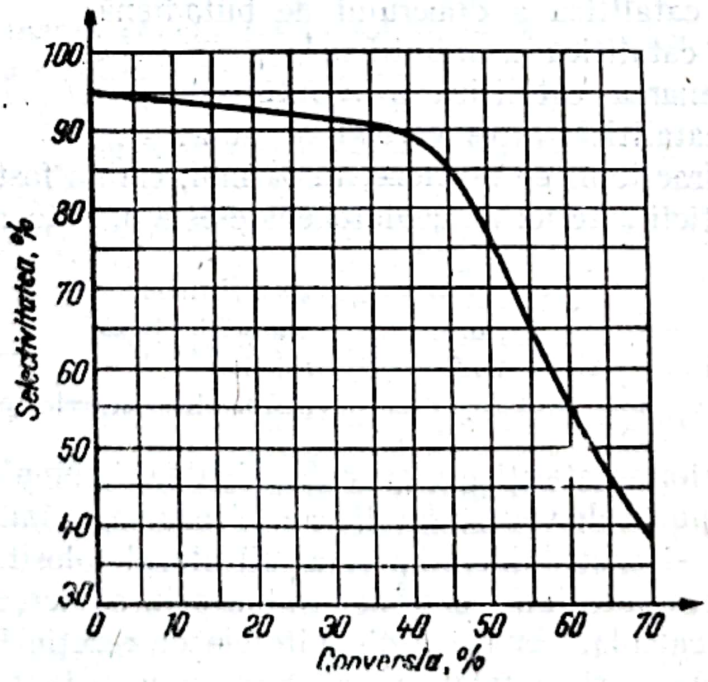


Fig. I.69. Variaţia selectivităţii în funcţie de conversie.

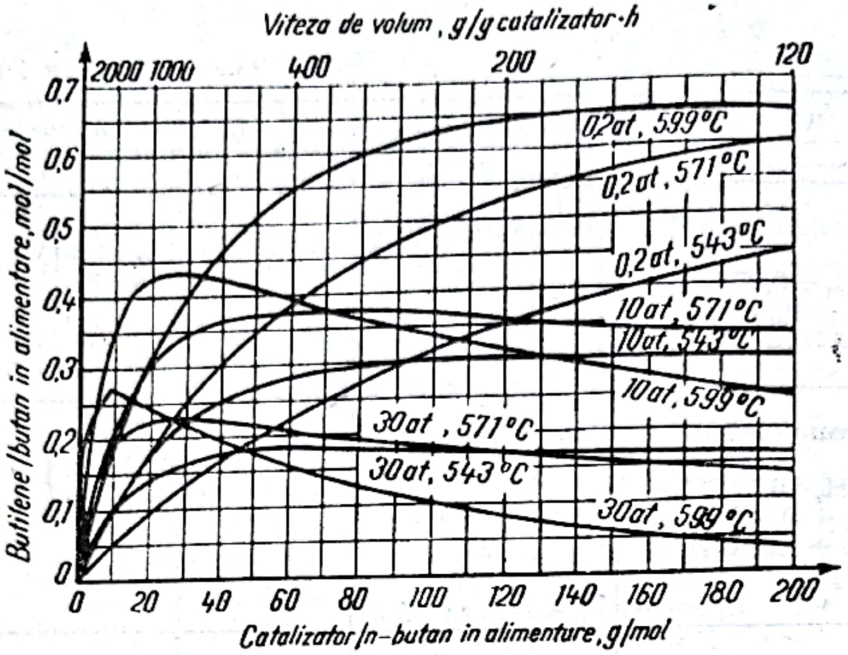


Fig. I.70. Variaţia conversiei butanului la butilene în funcţie de viteza de volum, de presiune şi de temperatură.

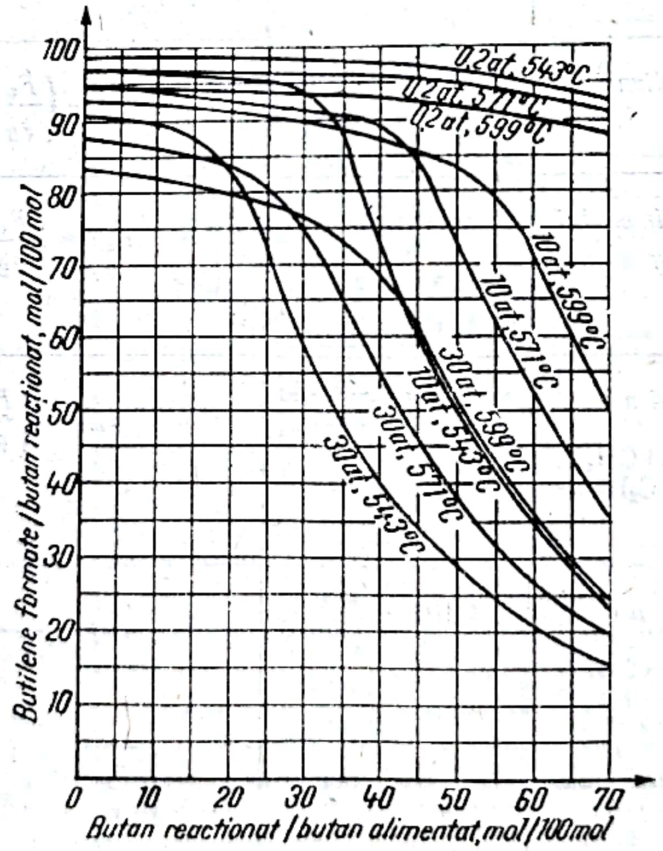


Fig. I.71. Variaţia randamentului transformării butanului în butilene în funcţie de conversie, de presiune şi de temperatură.

Reacţiile care au loc în procesul

Reacţia	Felul reacţiei	Ecuaţia vitezei de reacţie
0 1	2	3
a. *Cracarea necatalitică a n-butilenelor* $C_4H_8 = 0{,}25\ H_2 + 0{,}27\ CH_4 + 0{,}15\ C_2H_4 + 0{,}31\ C_3H_6 + 0{,}5\ C_4H_6 + 0{,}08\ (C_{5+}) + 0{,}1\ C$	Necatalitică	$r_{ma} = \left(\frac{F_v}{\rho_B}\right) k_a p_{4'}$
b. *Cracarea necatalitică a n-butanului* $C_4H_{10} = 0{,}12\ H_2 + 0{,}49\ CH_4 + 0{,}39\ C_2H_4 + 0{,}38\ C_2H_6 + 0{,}49\ C_3H_6 + 0{,}01\ C_3H_8 + 0{,}12\ C_4H_8$	Necatalitică	$r_{mb} = \left(\frac{F_v}{\rho_B}\right) k_b p_4$
c. *Cracarea necatalitică a butadienei* $C_4H_6 = 2{,}2\ H_2 + 0{,}2\ CH_4 + 0{,}2\ C_2H_4 + 3{,}4\ C$	Necatalitică	$r_{mc} = \left(\frac{F_v}{\rho_B}\right) k_c p_{4''}$
d. *Polimerizarea butadienei* $2C_4H_6 = C_8H_{12}$	Necatalitică	$r_{md} = \left(\frac{F_v}{\rho_B}\right) k_d (p_{4''})^2$
e. *Depolimerizarea dimerului de* C_4H_6 $C_8H_{12} = 2C_4H_6$	Necatalitică	$r_{md} = \left(\frac{F_v}{\rho_B}\right) \frac{k_d}{K_d} p_{8''}$
f. *Cracarea necatalitică a dimerului de* C_4H_6 $C_8H_{12} = 0{,}25\ H_2 + 0{,}4\ CH_4 + 0{,}5\ C_2H_4 + 0{,}1\ C_2H_6 + 0{,}914\ C_3H_8$	Necatalitică	$r_{me} = \left(\frac{F_v}{\rho_B}\right) k_e p_{8''}$
g. *Cracarea catalitică a butadienei* $C_4H_6 = 0{,}56\ CH_4 + 0{,}07 + C_3H_4 + 0{,}58\ C_2H_6 + 1{,}49\ C$	Catalitică	$r_{mf} = \frac{k_f p_{4''}}{(1 + K_{f''} p_{4''})^2}$ sau $\sqrt{\frac{p_{4''}}{r_{0f}}} = \frac{1}{\sqrt{k_f}} + \frac{K_{f''}}{\sqrt{k_f}} p_{4''}$ $r_f = \frac{k_f p_{4''}}{(1 + K_{f''} p_{4''} + K_{fH} p_H + K_{fA} p_A)^2}$

catalitic de dehidrogenare a *n*-butilenelor

Ecuaţia integrală	Ecuaţia constantei de viteză a reacţiei	Observaţii
4	5	6
$\frac{W}{F}=\frac{\rho_B}{k_a\pi F_v}\ln\left(\frac{n_{4'}}{n_{4'}-x_a}\right)$	$\lg k_a=-\frac{60\,000}{4{,}575\,T}+15{,}27$	Ecuaţia constantei de viteză a reacţiei (coloana 5) poate fi aplicată şi pentru descompunerea *n*-butanului în limitele de temperatură 590—700°C
—	$\lg k_b=-\frac{60\,000}{4{,}575\,T}+15{,}27$	—
$x_c=\frac{F_v k_c}{\rho_B}\int_0^{W/F'} p_{4''}\,d(W/F')$	$\lg k_c=-\frac{30\,000}{4{,}575\,T}+7{,}24$	—
—	$\lg k_d=-\frac{25\,000}{4{,}575\,T}+8{,}06$	—
—	$-R\ln K_d=-\frac{34\,825}{T}+$ $+5{,}968+11{,}075\lg T+$ $+(10^{-4})T-1{,}28\,(10^{-6})T^2$	K_d reprezintă constanta de echilibru a reacţiei de dimerizare a butadienei
—	$\lg k_e=-\frac{50\,000}{4{,}575\,T}+13{,}82$	—
—	$\lg k_f=-\frac{5\,000}{4{,}575T}+0{,}23$	Pentru a ţine seama şi de influenţa pe care o prezintă adsorbţia compuşilor formaţi pe suprafaţa catalizatorului, primele două ecuaţii din coloana 3 se modifică, ecuaţia modificată a vitezei de reacţie fiind dată de ecuaţia 3 din coloana 3
—	$\lg K_{f''}=\frac{12\,000}{4{,}575\,T}-1{,}65$	
—	$\lg K_{fH}=\frac{81\,000}{4{,}575\,T}-18{,}51$	
	$\lg K_{fA}=\frac{17\,000}{4{,}575\,T}-0{,}46$	

Reacţia	Felul reacţiei	Ecuaţia vitezei de reacţie
0 1	2	3
h. *Polimerizarea catalitică a* C_4H_6	Catalitică	Reacţia este neglijabilă
i. *Cracarea catalitică a dimerului butadienei* $C_8H_{12}=4{,}4\ H_2+0{,}2\ C_3H_4+0{,}4\ C_3H_6+6{,}2\ C$	Catalitică	$r_{mh}=k_h p_{8''}$
j. *Dehidrogenarea butilenelor* $C_4H_8=C_4H_6+H_2$	Catalitică	$r_{mj}=\dfrac{k_j(p_{4'}-p_{4''}p_H/K_j)}{(1+K_{j'}K_j p_{4''}+K_{jH}p_H+K_{jA}p_A)^2}$ viteza iniţială a reacţiei catalitice este $r_{0j}=\dfrac{k_j p_{4'}}{(1+K_{j'}p_{4'})^2}$ sau $\sqrt{\dfrac{p_{4'}}{r_{0j}}}=\dfrac{1}{k_j}+\dfrac{K_{j'}}{\sqrt{k_j}}p_{4'}$
k. *Reacţia dintre carbonul depus pe suprafaţa catalizatorului şi abur* $H_2O+0{,}512\ C=0{,}024\ CO+0{,}488\ CO_2+H_2$	Catalitică	$r_{mk}=k_k$

OBSERVAŢII:

A. Butilenele descompuse (reacţiile a + j) pentru o valoare dată W/T sau WL/F sînt date de ecuaţia: $x_{(a+j)}=\int\left(\dfrac{r_{ma}}{L}+r_{mj}\right)d\left(\dfrac{WL}{F}\right)$

B. Butadiena formată pe mol alimentare poate fi calculată prin integrarea ecuaţiei:

$$x''_4=\int\left(\frac{0{,}5\,r_{ma}}{L}+r_{mj}-\frac{r_{mc}}{L}-\frac{r_{md}}{L}-r_{mf}\right)d\left(\frac{WL}{F}\right)$$

C. Pentru determinarea ecuaţiilor de mai sus s-a folosit catalizatorul 1707 şi o materie primă cu compoziţia următoare, în % mol:

i—C_4 0,6; i—C'_4 6,0; n—$C'_4$1 29,2; C''_4 3,6; nC_4 —2 28,0; nC'_4 —2 21,5; nC_4 10,9; C_{5+} 0,2

D. Notaţiile folosite:

π = presiunea totală at

F' = alimentarea reactorului, molhidrocarburi/h

F = debitul de n-butilene, mol/h

x = moli component reacţionat/moli n-butilene alimentate pentru reacţia indicată prin indice

k = constantele vitezei de reacţie pentru reacţia indicată prin indice

K_f, K_{fH}, K_{fA}, $K_{j'}$, $K_{j''}$, K_{jA} = constantele efective de echilibru a chemosorbţiei pentru reacţiile indicate prin indice

Tabela 1.72 (continuare)

Ecuaţia integrală	Ecuaţia constantei de viteză a reacţiei	Observaţii
4	5	6
—	—	—
—	$\lg k_h = -\frac{31\,000}{4{,}575\,T} + 6{,}03$	Constantele k_h şi K_{fA} se determină prin integrarea în trepte a conversiilor calculate pentru reacţiile c, d, e, f şi i care au loc simultan
—	$\lg k_j = -\frac{17\,600}{4{,}575\,T} + 3{,}73$ $\lg K_j = -\frac{28\,000}{4{,}575\,T} + 5{,}70$ $\lg K_{j'} = \frac{3\,600}{4{,}575\,T} - 0{,}016$ $\lg K_{j''} = \frac{67\,000}{4{,}575\,T} - 14{,}55$ $\lg K_{jH} = \frac{6\,200}{4{,}575\,T} - 0{,}16$ $K_{jA} = 4\,000$	Pentru obţinerea conversiei net catalitice se calculează în prealabil conversia necatalitică datorită reacţiei a, prin integrare grafică a curbelor care reprezintă variaţia lui r_{ma} funcţie de W/F. Astfel, valoarea conversiei catalitice se determină ca diferenţă între conversia totală şi conversia necatalitică calculată
—	$\lg k_k = -\frac{33\,000}{4{,}575\,T} + 5{,}09$	—

p_4 = presiunea parţială a butanului
$p_{4'}$ = presiunea parţială a butilenei
$p_{4''}$ = presiunea parţială a butadienei
$p_{8''}$ = presiunea parţială a dimerului butadienei
p_A = presiunea parţială a compuşilor cu p.f. înalt.
p_H = presiunea parţială a hidrogenului.
W = masa de catalizator, kg
K_j = constanta de echilibru termodinamic pentru reacţia (j) de dehidrogenare a n-butilenelor
r_m = viteza reacţiei indicată prin indice, moli/masă de catalizator · h
x' = moli hidrocarburi reacţionate/moli hidrocarburi alimentate pentru reacţia indicată prin indice
ρ_B = densitatea stratului de catalizator
x'' = moli butadienă formată/moli hidrocarburi alimentate
$n_{4'}$ = moli butilene/moli hidrocarbură alimentată:

Indici:
$'$ = butilene
$''$ = butadienă
H = hidrogen
A = compuşi cu p. f. înalt.

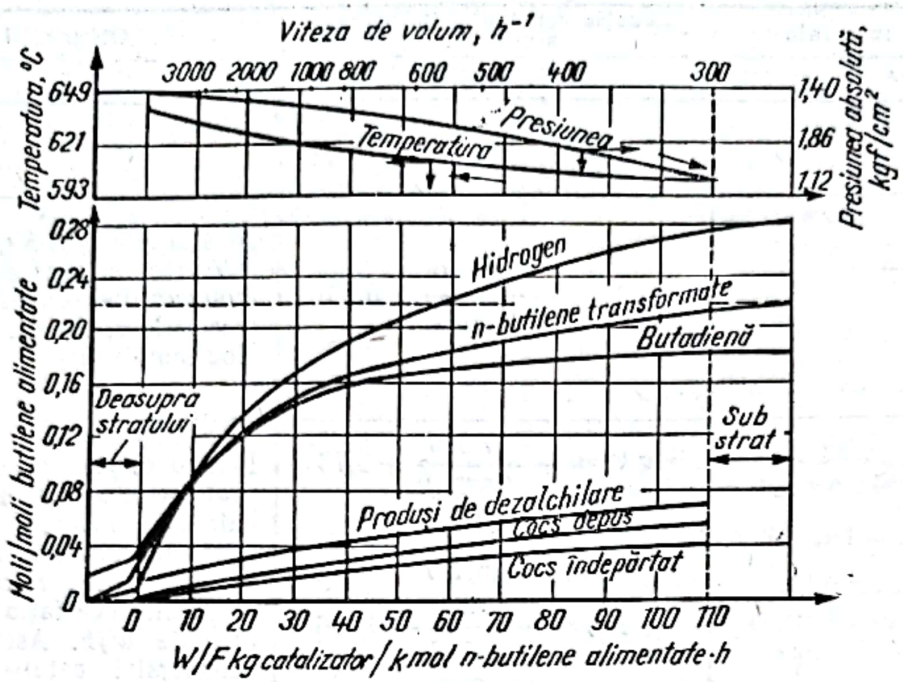


Fig. I.72. Variaţia unor parametri într-un reactor industrial de dehidrogenare a *n*-butilenelor

În fig. I.72 sînt reprezentate influenţele diferiţilor parametri asupra rezultatelor reacţiei calculate pe baza ecuaţiilor de viteză din coloana 3 a tabelei I.72. Conversia finală calculată de 24,1% cu o selectivitate de 76,6% mol, este în concordanţă cu rezultatele medii obţinute în instalaţiile industriale, în condiţii comparabile cu cele ale experimentării.

d. Tehnologie

1) **Dehidrogenarea catalitică a *n*-butanului la *n*-butilene.** Temperatura optimă pentru desfăşurarea reacţiei de dehidrogenare a *n*-butanului este cuprinsă între 540 şi 595°C. La temperaturi mai joase decît 510°C, condiţiile echilibrului termodinamic sînt neeconomice pentru exploatare. Datorită caracterului puternic endoterm al reacţiei de dehidrogenare a $n\text{-}C_4H_{10}$ este necesară asigurarea fluxului caloric corespunzător. Reacţia de dehidrogenare este însoţită de reacţii secundare (cracare) şi de depuneri de cocs pe suprafaţa catalizatorului; pentru reactivare este necesară îndepărtarea cocsului, prin ardere. Cantităţile mari de căldură care se dezvoltă impun limitarea şi reglarea temperaturii în perioada de regenerare, deoarece peste 700°C, catalizatorul îşi pierde activitatea.

Diferitele scheme tehnologice pentru dehidrogenarea $n\text{-}C_4H_{10}$ se deosebesc în primul rînd prin modul în care se realizează fluxul de energie calorică în zona de reacţie, prin tipul constructiv al reactorului şi prin modul de circulaţie al catalizatorului.

Dehidrogenarea n-butanului în reactoare tubulare cu încălzire exterioară și catalizator în strat fix. Butanul, în prealabil uscat (fig. I.73), este evaporat și supraîncălzit, întîi la 120°C, apoi la 590°C, temperatură la care este introdus în reactor. Acesta este încălzit cu gaze de ardere la 650°C.

La ieșire din reactor, produsele de reacție sînt condensate fracționat prin scădere de temperatură și comprimare alternativă, în trepte.

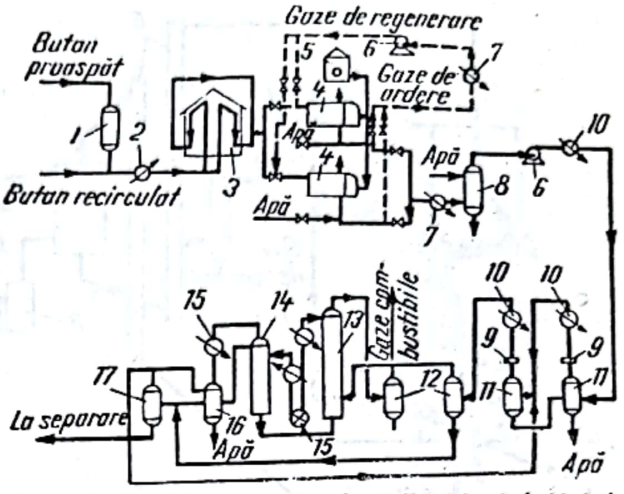


Fig. I.73. Schema tehnologică a instalației de dehidrogenare a *n*-butanului la *n*-butilene în reactoare tubulare:

1 — uscător; *2* — evaporator; *3* — cuptor de preîncălzire; *4* — reactoare tubulare; *5* — generator de gaze; *6* — suflantă; *7* — schimbător de căldură; *8* — coloană de răcire; *9* — compresor; *10* — răcitoare; *11*, *12* — separatoare; *13* — coloană de absorbție; *14* — coloană de distilare; *15* — condensatoare; *16*, *17* — rezervoare.

Condensatul se separă de gaz și constituie fracțiunea butan-butilene. Gazul necondensat trece în absorberul lucrînd cu o fracțiune mai grea de hidrocarburi pentru separarea prin spălare a hidrocarburilor C_4. Gazul neabsorbit, format din hidrogen și hidrocarburi ușoare (C_2, C_3) se evacuează din sistem (la rețeaua de gaz combustibil).

Hidrocarburile C_4 absorbite sînt recuperate în coloana de desorbție și condensate.

Din cauza depunerilor de cărbune pe catalizator după circa 1—2 h se impune regenerarea catalizatorului la aproximativ 600—650°C. Unul dintre reactoarele industriale este format din 384 țevi verticale, cu diametrul de 50 mm și lungimea de 3 050 mm.

Viteza de volum este de 2 100 l/l. catalizator. h, ceea ce corespunde unui timp de contact al butanului cu catalizatorul de 1,8 s. Gradul de transformare a butanului la o singură trecere este de aproximativ 25%, iar prin recircularea butanului nereacționat atinge 80% [19].

Deoarece oxizii de fier favorizează depunerile de cocs pe suprafața catalizatorului, se recurge la un oțel aliat inoxidabil care trebuie să prezinte rezistențe mecanice corespunzătoare la temperaturile de lucru.

Dehidrogenarea n-butanului în reactoare adiabatice cu catalizator în strat fix (procedeul regenerativ). Procedeul este analog dehidrogenării într-o singură treaptă la butadienă (v. pag. 149).

Dehidrogenarea n-butanului în reactoare tubulare cu încălzire exterioară și cu catalizator mobil. Butanul este evaporat și supraîncălzit întîi la 70°C (fig. I.74) apoi la 500°C, pe seama căldurii gazelor de contact care se răcesc de la 570°C la 120°C. Vaporii de butan supraîncălziți intră în partea superioară a reactorului, unde la aproximativ 575°C și la o suprapresiune de 0,2—0,5 at are loc procesul de dehidrogenare. Catalizatorul este adus cu un elevator cu cupe în buncărul de alimentare de unde prin cădere liberă intră în reactor.

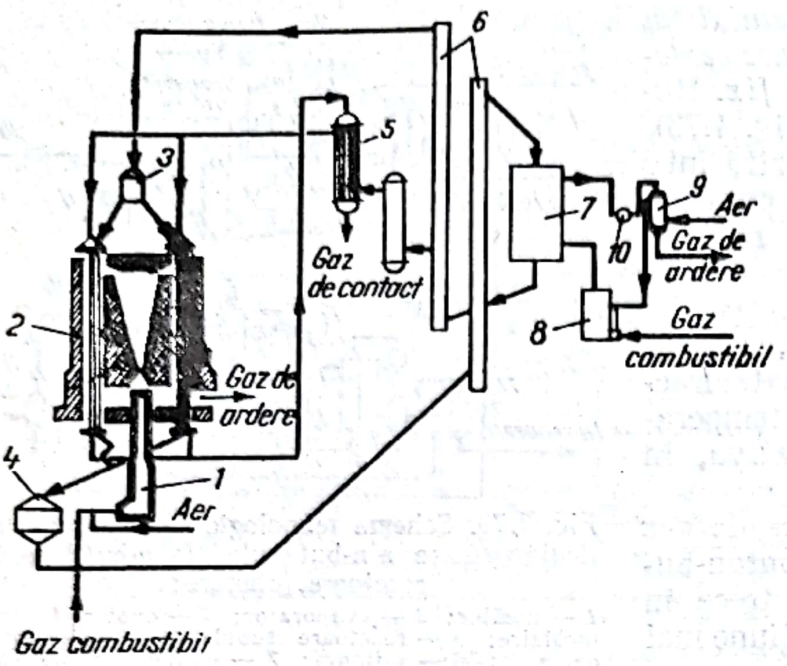


Fig. I.74. Schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a butanului la butilene în reactoare tubulare cu încălzire exterioară şi catalizator mobil:

1 — evaporator; *2* — reactor; *3* — buncăr pentru catalizator.; *4* — buncăr pentru colectarea catalizatorului; *5,9* — schimbătoare de căldură; *6* — elevator cu cupe pentru transportul catalizatorului; *7* — vas pentru regenerarea catalizatorului; *8* — cuptor; *10* — suflantă.

Reactorul este format dintr-un fascicul de ţevi dispuse concentric, cu diametrul de 70 mm şi lungimea de 5,5 m.

Catalizatorul şi vaporii de butan supraîncălziţi circulă în echicurent. La ieşirea din reactor, catalizatorul se separă de gazul de contact, este răcit cu apă în camere speciale şi după colectare este transportat la regenerare continuă.

Dehidrogenarea n-butanului fără încălzire exterioară şi cu catalizator sferic mobil. Schema este reprezentată în fig. I.75.

Catalizatorul, a cărui compoziţie este Al_2O_3 90%, Cr_2O_3 8% şi K_2O 2% are formă sferică şi circulă împreună cu reactantul. Sînt necesare două reactoare dintre care într-unul se regenerează permanent catalizatorul. Condiţiile de lucru sînt [15]:

— viteza de volum a butanului la 200°C, $Nm^3/m^3 \cdot h$	700
— volumul efectiv de catalizator, m^3	2,3
— conversia, %	20
— selectivitatea, %	80—85
— randamentul, %	16—17
— debitul de catalizator, kg/kg butan	8,5
— temperatura catalizatorului la intrarea în reactor, °C	610—620

Vaporii de butan uscaţi şi supraîncălziţi intră la partea inferioară a reactorului. Temperatura de lucru este de 575—600°C. În gazul de reacţie la ieşirea din reactor, pentru răcire bruscă se injectează apă, coborîndu-se temperatura pînă la aproximativ 450°C. După ce trece prin schimbătorul de căldură pentru preîncălzirea vaporilor de butan, gazul de reacţie este dirijat la instalaţia de separare a fracţiunii C_4, de unde butanul nereacţionat este recirculat la dehidrogenare.

Catalizatorul este evacuat continuu din reactor şi transportat la regenerare; încălzirea la temperatura necesară, se realizează cu ajutorul gazelor de ardere. Consumul de catalizator este de 3,5—4 kg/t de produs finit.

S-au determinat experimental ecuaţii cinetice pentru reacţia efectuată în condiţiile expuse mai înainte [20].

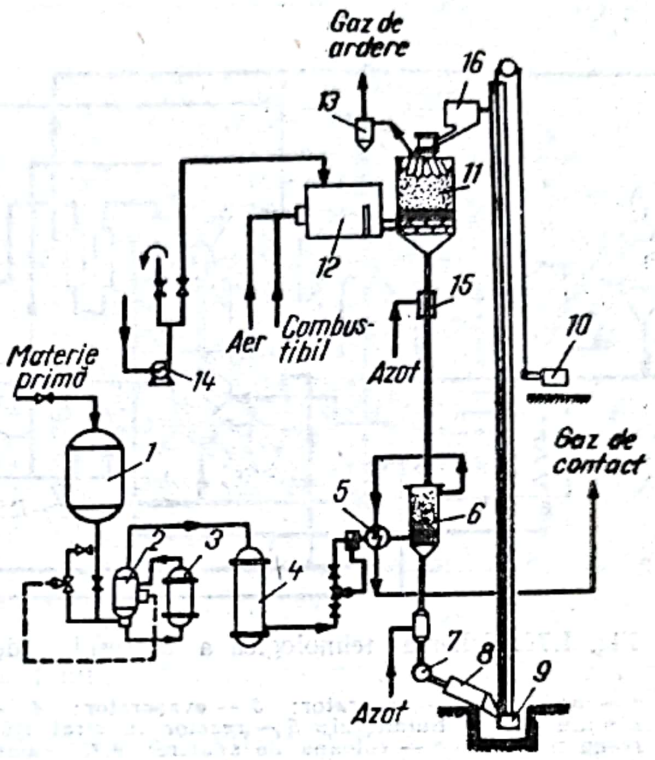


Fig. I.75. Schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a *n*-butanului cu catalizator sferic mobil (fără încălzire exterioară):

1 — rezervor de presiune; *2* — vas tampon; *3* — evaporator; *4* — uscător; *5* — schimbător de căldură; *6* — reactor; *7* — supapă de reglare; *8* — buncăr pentru catalizator; *9* — elevator cu cupe; *10* — motor pentru antrenarea elevatorului; *11* — regenerator; *12* — cuptor pentru obținerea gazelor de ardere necesare regenerării; *13* — ciclon; *14* — suflantă; *15* — dispozitiv de închidere; *16* — buncăr.

La un timp de staționare a catalizatorului între 15 și 30 min, la o viteză de volum de 500—3 000 h^{-1} și 525—550°C, viteza de reacție este proporțională cu presiunea parțială a butanului, conform relației:

$$r = k \cdot p_{C_4H_{10}} \left(1 - \frac{p_{C_4H_8} \cdot p_{H_2}}{p_{C_4H_{10}} \cdot K_p}\right) \frac{[\text{butilene}]}{\text{cat.h}} \qquad (1)$$

în care k este constanta de viteză globală iar K_p constanta de echilibru dată de relația:

$$\lg K_p = -\frac{5924,3}{T} + 2,9064 \lg T - 0,611 \cdot 10^{-3} T - 0,2445 \cdot 10^{-6} T^2 + \\ + 0,1117 \cdot 10^{-9} T^3 - 1,2077 \pm 0,03 \qquad (2)$$

valabilă între 600 și 1 000°K. Constanta de viteză k are valori cuprinse între 160, la 525°C, și 900, la 550°C.

Ecuația (1) este valabilă pe un interval larg (grad de transformare 7—32%, presiune parțială a butanului 0,1—0,8 at). Energia de activare este 46 ± 3 kcal/mol; compoziția butilenelor obținute este aproape de compoziția de echilibru.

Dehidrogenarea n-butanului în strat fluidizat. După uscare (fig. I.76), fracțiunea de *n*-butan este evaporată și vaporii sînt supraîncălziți în cuptorul cu gradient de temperatură la aproximativ 550°C, după care intră în reactorul cu strat fluidizat. În reactor catalizatorul regenerat este alimentat continuu prin cădere liberă; reacția de dehidrogenare are loc la aproximativ 580°C, căldura necesară reacției fiind adusă de masa de catalizator. Catalizatorul antrenat de produsele de reacție este separat într-o baterie de cicloane cuplate în serie și readus în zona stratului fluidizat. Compoziția gazelor rezultate este dată în tabela I.73.

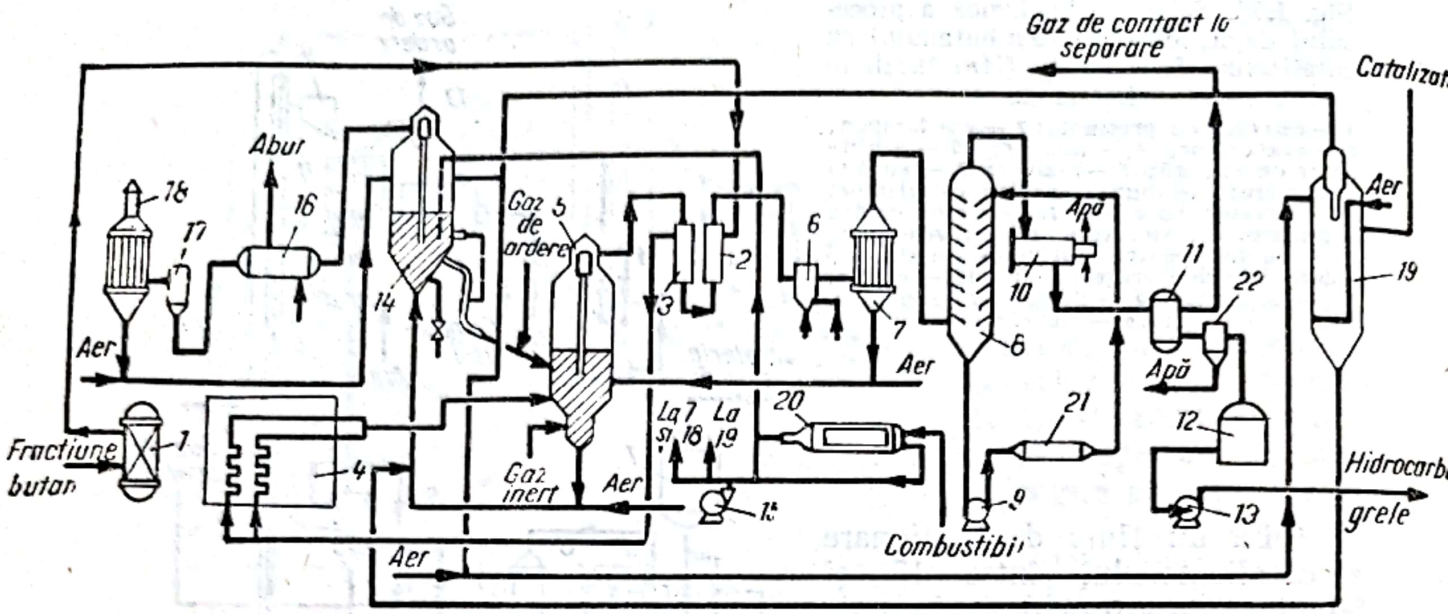


Fig. I.76. Schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a *n*-butanului în strat fluidizat:

1 — uscător; *2* — separator; *3* — evaporator; *4* — cuptor cu gradient de temperatură pentru supraîncălzirea butanului; *5* — reactor în strat fluidizat; *6* — vas de umectare; *7,16* — cazane recuperatoare; *8* — coloană de spălare; *9,13* — pompe; *10* — condensator; *11, 22* — separatoare; *12* — rezervor; *14* — regenerator; *15* — turbosuflantă; *17* — ciclon; *18* — filtru electric; *19* — rezervor pentru catalizator; *10* — focar sub presiune; *21* — schimbător de căldură.

Tabela I.73

Compoziția gazelor de dehidrogenare a butanului în stratul fluidizat

Compoziția	Conținutul, % vol (în condiții industriale)
CO_2	0,96
H_2	1,7
CH_4	2,84
C_2H_6	2,85
C_2H_4	0,95
C_3H_8	1,92
C_3H_6	3,88
C_4H_{10}	52,3
C_4H_8	31,1
C_4H_6	1,52

După ieșirea din reactor, produsele de reacție sînt răcite succesiv prin injecție directă de apă, direct cu apă sub presiune în cazanul recuperator și cu apă rece într-un condensator pentru separarea hidrocarburilor grele, după care sînt trimise la o instalație de separare a fracțiunii butan-butilene.

Regenerarea se realizează prin arderea în strat fluidizat a cărbunelui depus pe catalizator. Catalizatorul antrenat din gazele de ardere se separă în prima treaptă cu cicloane, gazele trecînd apoi într-un cazan recuperator și prin filtre electrice înainte de a fi evacuate în atmosferă.

Circulația catalizatorului din reactor în regenerator se realizează prin transport pneumatic, iar circulația din regenerator în reactor prin cădere liberă pe o conductă în care are loc și reacția de reducere a oxizilor de crom. Prin măsurarea și reglarea căderilor de presiune se reglează greutatea specifică a stratului fluidizat și înălțimea stratului fluidizat în reactor și regenerator.

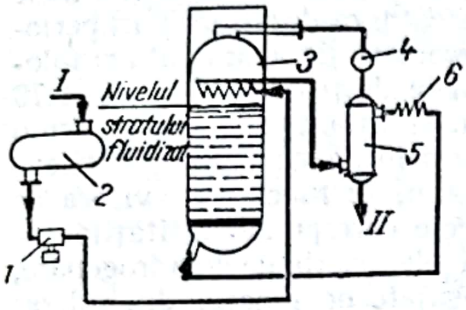


Fig. I.77. Schema de principiu a instalației cu serpentină:

1 — pompă; *2* — rezervor; *3* — reactor; *4,5* — schimbătoare de căldură; *6* — cuptor *I* — introducerea butanului; *II* — ieșirea gazelor de contact.

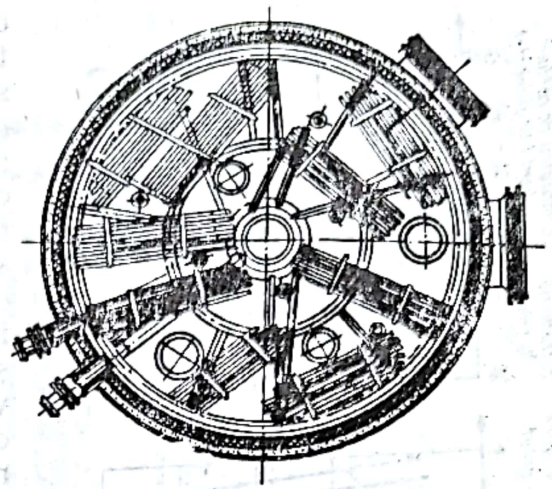


Fig. I.78. Schema amplasării serpentinelor în reactor.

Industrial se ating conversii de 33% și selectivități de 70% [21]. Din cauza secțiunii mari a reactorului gazele care ies din stratul fluidizat au o durată de staționare relativ mare la temperatură înaltă, favorizînd reacțiile secundare. S-a dovedit că introducerea unor serpentine de răcire deasupra stratului fluidizat (fig. I.77 și I.78) duce la o îmbunătățire a randamentului (tabela I.74). Particulele de catalizator antrenate permit atingerea unui coeficient de transfer caloric mare ($k = 100$ kcal/m³·h·grd.).

Tabela I.74

Rezultatele funcționării agregatelor de dehidrogenare cu răcirea bruscă a gazelor de contact

Parametrul	Cu serpentină de răcire	Fără serpentină de răcire
Temperatura de hidrogenare, °C	580	580
Viteza de volum, m³/m³ · h	120	125
Concentrația *n*-butanului în materia primă, %	91,7	91,0
Randamentul în butilene + butadienă, %:		
față de materia primă prelucrată	34,1	31,14
față de materia primă descompusă	74,0	66,37

2) **Dehidrogenarea *n*-butanului la butadienă într-o singură treaptă (procedeul Houdry).** Procedeul permite atît obținerea concomitentă a butadienei și butilenelor în raport stabilit pornind de la butan cît și obținerea butadienei din butilene. Dacă procedeul se aplică numai pentru obținerea butadienei, butilenele și butanul se recirculă la dehidrogenare.

În procesul de dehidrogenare are loc și formarea de produse secundare care constau din gaze ușoare cu cantități mici de polimeri și cocs. Îndepărtarea cocsului depus pe suprafața catalizatorului se realizează prin funcționarea

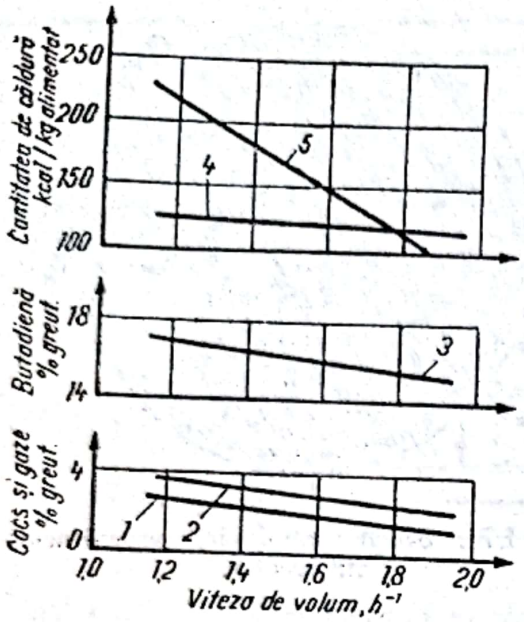


Fig. I.79. Dehidrogenarea unui amestec de 35% *n*-butilene și 65% *n*-butan la 593°C și 12,6 mm Hg:

— cocs; 2 — hidrocarburi C_3 și mai ușoare; 3 — butadienă; 4 — căldura de reacție; 5 — căldura de combustie a cocsului.

ciclică a reactoarelor adiabatice, cantitatea de căldură dezvoltată prin arderea cocsului fiind apropiată ca valoare de căldura necesară reacției de dehidrogenare; reactoarele se dimensionează astfel încît cantitatea de căldură dezvoltată în perioda de regenerare să fie acumulată și folosită în perioada de reacție. În fig. I.79 este reprezentat bilanțul termic pentru o instalație alimentată cu 35% *n*-butilene și 65% *n*-butan, în funcție de viteza de volum. Curbele corespund cantităților de căldură cerute de reacția de dehidrogenare, respectiv degajate de reacția de ardere; intersecția lor corespunde regimului adiabatic al procesului.

Stratul de catalizator din reactor este alcătuit din catalizatorul propriu-zis și un material inert, care acumulează căldură în perioada de regenerare și o cedează în perioada de reacție. Cantitatea de inert se determină pe baza bilanțului termic; raportul catalizator : material inert este de 1 : 3 (în greutate) și de 1 : 2 (în volume) [22].

Ca materiale inerte se pot folosi: oxidul de aluminiu topit, cărămida refractară, cuarțul, bentonita, caolin. Cel mai bun material îl constituie oxidul de aluminiu topit în arc electric și care se folosește în bucăți de mărime 4—8 mm (greutatea specifică 2,85 kgf/dm³, căldura specifică 0,35 cal/g. grd.).

Schema tehnologică pentru obținerea butadienei este reprezentată în fig. I.80.

Butanul proaspăt împreună cu fracțiunea butan-butilenă, recirculată din secția de separare a butadienei astfel încît să formeze un amestec de 73% butan și 27% butilene, este preîncălzit la temperatura de reacție și introdus în reactor la 2,5 at. Produsele de reacție sînt răcite prin contact direct cu un ulei aromatic la 43,3 °C și apoi comprimate pentru a putea fi introduse în secția de fracționare a gazelor.

Pentru producerea butadienei, temperatura de lucru este cuprinsă între 565 și 620°C, viteza de volum calculată pentru materia primă lichidă este de 1,8—2 h^{-1} și presiunea absolută de 130—180 mmHg.

Reactoarele, amplasate orizontal și construite din oțel-carbon, au diametrul de 3,7—5,8 m, iar lungimea de 6,5—13 m. Masa de contact (pînă la 40 m³) formată din catalizator și granule de alumină este așezată pe un grătar orizontal perforat formînd un strat de 1 m înălțime. Părțile metalice ale reactorului sînt placate cu: aliaje cu 27% crom, șamotă sau magnezită sau plăci de ceramică; pentru protecția ventilelor se folosește stelit.

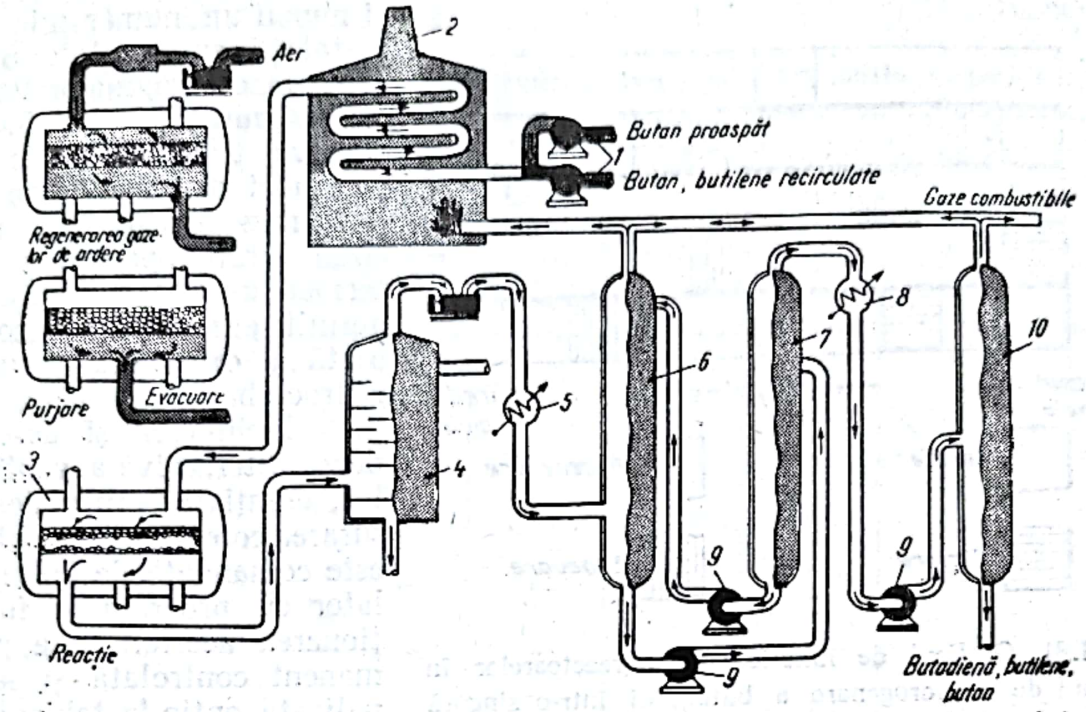


Fig. I.80. Schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a *n*-butanului într-o singură treaptă (procedeul Houdry):

1 — pompe de alimentare; 2 — cuptor; 3 — reactor; 4 — coloană de răcire prin stropire cu ulei; 5,8 — schimbătoare de căldură; 6 — coloană de absorbție; 7 — coloană de desorbție; 9 — pompă; 10 — coloană de depropanizare.

Aerul necesar regenerării este comprimat la circa 2 at, preîncălzit prin combustie directă cu gaz și introdus în reactor pentru regenerare. Gazele de combustie care ies din reactor trec la un cazan recuperator de căldură pentru producere de abur de 17 at.

Pentru asigurarea unei alimentări continue cu hidrocarburi și aer necesar regenerării în condițiile cu regim de lucru discontinuu, ciclul trebuie să satisfacă următoarele cerințe [14]:

— durata totală a ciclului trebuie să fie egală cu perioada de lucru plus perioada de regenerare și de purjare;

— numărul de reactoare în perioada de lucru trebuie să fie egal cu raportul dintre durata perioadei de lucru și perioada totală înmulțit cu numărul total de reactoare;

— numărul de reactoare în regenerare trebuie să fie egal cu raportul dintre durata de purjare și perioada totală, înmulțit cu numărul total de reactoare.

În cazul a cinci reactoare, două dintre ele se află în reacție, două în regenerare și unul în purjare. Graficul de lucru pentru acest caz este dat în fig. I.81 [14, 52].

Reactoarele sînt grupate de obicei în baterii care funcționează într-un ciclu închis. Numărul reactoarelor poate fi diferit, nu mai mic însă decît trei

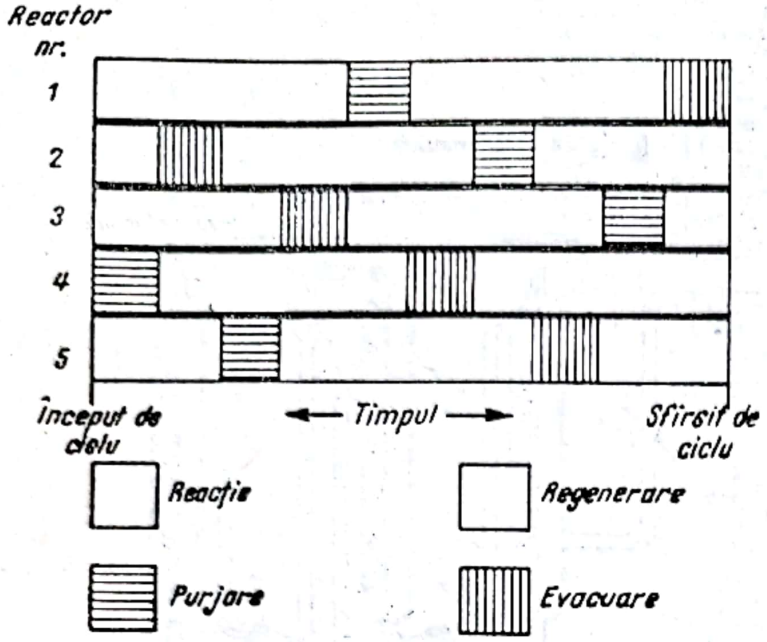


Fig. I.81. Graficul de funcţionare al reactoarelor în procesul de dehidrogenare a butanului într-o singură treaptă (procedeul Houdry).

şi numai un număr mic de instalaţii au montate 6, 7 sau 8 reactoare, majoritatea avînd grupuri de cîte 5. Se observă tendinţa reducerii perioadei de reacţie de la 8—9 min la 5 min şi mărirea duratei operaţiilor intermediare peste 3 min, care permite eliminarea mai completă a oxigenului sau a hidrocarburilor.

Închiderea şi deschiderea alternativă a ventilelor, esenţială pentru desfăşurarea corectă a procesului, este comandată de un regulator cu program şi funcţionarea acestora este permanent controlată şi semnalizată optic la tabloul de comandă.

Gazul care iese din reactor conţine circa 10% butadienă, 40% butilene şi 43% butan este răcit brusc prin contact cu un ulei aromatic la 45°C, după care este comprimat şi spălat cu o fracţiune de petrol pentru reţinerea hidrocarburilor uşoare formate în timpul reacţiei; restul, format din fracţiune C_4, este trimis la separarea butadienei.

Compoziţia materiei prime şi a produselor de reacţie, în vederea obţinerii unui randament maxim în butadienă sînt date în tabela I.75. Condiţiile de reacţie [22] sînt următoarele:

— temperatura, °C	600—621
— presiunea, mmHg	130—180
— viteza efectivă a hidrocarburilor, m/s	5
— randamentul în butadienă (inclusiv pierderile la separare), %	50—62
— viteza de volum (lichid), h^{-1}	1,8—2,0

Prin modificarea neînsemnată a regimurilor de lucru (în special a presiunii) se poate obţine o producţie concomitentă de butadienă şi butilene (tabela I.76).

Selectivitatea formării butilenelor şi butadienei atinge 78% mol faţă de butanul proaspăt.

Tabela I.75

Dehidrogenarea *n*-butanului pentru obţinerea unui randament maxim în butadienă

Componentele	Compoziţia alimentării % greut.		Produsul obţinut, % faţă de materia proaspătă			
	Materie primă proaspătă	Total (proaspătă + recirculată)	La ieşirea din reactor	Gaz combustibil	Butadienă	Pierderi
Hidrogen	—	—	1,1	5,5	—	—
Metan	—	—	1,3	6,5	—	—
Etilenă	—	—	0,8	4,0	—	—
Etan	—	—	0,8	4,0	—	—
Propilenă	—	—	1,4	6,9	—	—
Propan	—	—	0,7	3,4	—	—
Izobutan	1,5	3,9	3,6	—	—	—
Izobutilenă	—	6,8	6,9	0,5	—	—
n-Butilene	—	24,7	25,0	0,5	1,0	—
n-Butan	98,5	64,3	44,7	1,0	—	—
Butadienă	—	0,3	11,8	0,5	56,7	—
Pentan şi hidrocarburi superioare	—	—	0,3	1,5	—	—
Cocs	—	—	1,3	—	—	6,5
Alţi compuşi	—	—	0,3	—	—	1,5
Total	100,0	100,0	100,0	34,3	57,7	8,0
Selectivitatea formării butadienei din butanul consumat:						
% greut.	—	—	59,9	—	57,6	—
% mol.	—	—	64,3	—	61,9	—

Tabela I.76

Dehidrogenarea *n*-butanului pentru obținerea simultană a butadienei și butilenelor

Componentele	Compoziția alimentării % greut.		Produsul obținut, % față de materia primă				
	Materia primă proaspătă	Total (proaspătă + recirculată)	La ieșirea din reactor	Gaz combustibil	Butadienă	Butilene	Pierderi și produse secundare
Hidrogen	—	—	1,5	3,1	—	—	—
Metan	—	—	2,7	5,5	—	—	—
Etan, etilenă	—	—	2,7	5,5	—	—	—
Propilenă	—	—	2,0	4,1	—	—	—
Propan	—	—	0,8	1,7	—	—	—
Izobutan	4,5	5,0	2,8	—	—	—	—
Izobutilenă	—	—	2,4	—	—	5,0	—
Butadienă	—	—	6,4	—	12,7	0,4	—
n-Butilene	—	—	28,5	0,2	0,2	58,1	—
n-Butan	95,5	95,0	48,6	0,2	—	—	—
Pentan și hidrocarburi superioare	—	—	0,3	0,6	—	—	—
Cocs	—	—	1,0	—	—	—	2,1
Pierderi	—	—	0,3	—	—	—	0,6
	100,0	100,0	100,0	20,9	63,5	12,9	2,7
Selectivitatea formării *n*-butilenelor și butadienei din butanul transformat:							
% greut.	—	—	75,3	—	—	—	—
% mol.	—	—	78,4	—	—	—	—

Este posibilă și obținerea unor randamente maxime în butilene lipsite de butadienă, în scopul obținerii materiilor prime pentru instalația de alchilare (tabela I.77).

Deoarece alături de *n*-butan se dispune de cele mai multe ori și de *n*-butilene s-au efectuat încercări ca acestea să fie folosite ca materie primă în instalațiile de dehidrogenare construite pe principiul procedeului Houdry. În tabela I.78 sînt indicate rezultatele obținute prin dehidrogenarea unei fracțiuni cu un conținut de 77% *n*-butilene, în condiții de lucru foarte apropiate de cele pentru dehidrogenarea *n*-butanului.

Din tabelă rezultă că selectivitatea și eficacitatea transformării materiilor prime cu conținut mare în butilene al butadienei sînt superioare cazului în care se alimentează numai cu *n*-butan.

Procesul poate fi folosit și pentru dehidrogenarea altor reactanți [23].

Trebuie menționată de asemenea posibilitatea obținerii simultane a butadienei și isoprenului supunînd dehidrogenării, prin procedeul Houdry, un amestec de hidrocarburi n-C_4 și i-C_5 (v. isopren).

Tabela 1.77

Dehidrogenarea şi hidrogenarea selectivă pentru obţinerea unui randament maxim în butilene

Componentele	Compoziţia alimentării % greut.			Produsul obţinut, % faţă de materia primă		
	Materia primă proaspătă	Total (proaspătă + recirculată)	La ieşirea din reactor	Gaz combustibil	Produs la instalaţia de alchilare	Produse secundare şi pierderi
Hidrogen	—	—	1,5	2,4	—	—
Metan	—	—	2,7	5,9	—	—
Etan, etilenă	—	—	2,7	5,9	—	—
Propilenă	—	—	2,0	4,4	—	—
Propan	—	—	0,8	1,8	—	—
Izobutan	5,1	5,0	2,8	0,2	—	—
Izobutilenă	—	—	2,4	—	5,3	—
Butadienă	—	—	6,4	0,2	0,2	—
n-Butilene	—	—	28,5	0,4	69,7	—
n-Butan	94,9	95,0	48,6	0,7	—	—
Pentan şi superioare	—	—	0,3	—	—	—
Cocs	—	—	1,0	—	—	2,2
Pierderi	—	—	0,3	—	—	0,7
	100,0	100,0	100,0	21,9	75,2	2,9
Selectivitatea formării *n*-butilenelor din *n*-butanul transformat:						
% greut.	—	—	—	—	73,5	—
% mol.	—	—	—	—	76,1	—

3) **Dehidrogenarea catalitică a *n*-butilenelor la butadienă.** Materia primă de la care se porneşte o constituie olefinele C_4 obţinute în cantităţi mari din rafinării sau fracţiune de butan-butilene obţinută prin dehidrogenarea *n*-butanului, printr-unul din procedeele descrise anterior. Compoziţia fracţiunii C_4 în % mol., obţinută în instalaţiile de cracare catalitică [24] în strat fluidizat, este următoarea:

izobutan	26,0—38,5
n-butan	6,5— 9,5
izobutilene	13 —19
1-butilenă	9 —12
2-butilenă	27 —36

iar a fracţiunii butan-butilene obţinută prin dehidrogenarea *n*-butanului, în % greut., este următoarea:

etan	0,1
izobutilenă	5,0
butadienă	1,0
n-butilene	78,0
n-butan	15,0
C_{5+}	0,4

Tabela I.78

Dehidrogenarea *n*-butilenelor pentru obţinerea unui randament maxim în butadienă

Componentele	Compoziţia alimentării % greut.			Produsul obţinut, % faţă de materia primă		
	Materia primă proaspătă	Total proaspătă + recirculată	La ieşirea din reactor	Gaz combustibil	Butadienă	Produse secundare şi pierderi
Hidrogen	—	—	0,8	4,4	—	—
Metan	—	—	0,4	2,2	—	—
Etilenă	—	—	0,2	1,1	—	—
Etan	—	—	0,2	1,1	—	—
Propilenă	—	—	0,4	2,2	—	—
Propan	—	—	0,2	1,1	—	—
Izobutan	—	3,8	3,8	—	—	—
Izobutilenă	2,2	7,4	7,1	0,5	—	—
n-Butilene	76,6	57,7	44,0	1,1	1,1	—
n-Butan	21,2	30,2	26,9	0,5	—	—
Butadienă	—	0,4	14,2	0,5	74,5	—
Pentan şi hidrocarburi superioare	—	—	0,3	1,6	—	—
Cocs	—	—	1,2	—	—	6,5
Pierderi	—	—	0,3	—	—	1,6
	100,0	100,0	100,0	16,3	75,6	8,1
Selectivitatea formării butadienei din *n*-butan şi *n*-butilene transformate:						
% greut.	—	—	78,9	—	76,2	—
% mol.	—	—	82,6	—	79,6	—

Din fracţiunea C_4 este îndepărtată izobutilena prin extracţie cu acid sulfuric, după care se separă *n*-butanul de *n*-butilene, prin distilare extractivă cu furfurol, cu acetonă sau cu acetonitril.

Catalizatorii folosiţi industrial pentru dehidrogenarea butilenelor sînt: oxid de magneziu sau de fier promotat (v. tabela I.71), oxid de zinc promotat cu cromat de calciu şi oxid de aluminiu, oxid de crom depus pe oxid de aluminiu şi fosfat de calciu şi nichel stabilizat cu oxid de crom. În fig. I. 82 şi I. 83 este reprezentată influenţa raportului abur: butilene şi a produselor de reacţie în alimentare asupra conversiei butilenelor.

În fig. I.84 este reprezentată schema tehnologică a procesului de dehidrogenare a *n*-butilenelor în reactoare adiabatice. Fracţiunea de *n*-butilene evaporată la 50°C este supraîncălzită la 430—440°C concomitent cu aburul care se supraîncălzeşte la 750—780°C; după amestecare (raportul hidrocarburi: vapori de apă variind în funcţie de catalizator) temperatura la intrarea în reactorul adiabatic este de 650°C. La ieşirea din reactor, produsele ajung la 580—590°C datorită caracterului endoterm al reacţiei. Pentru evitarea reacţiilor de descompunere, se practică o răcire bruscă, prin injectare de apă,

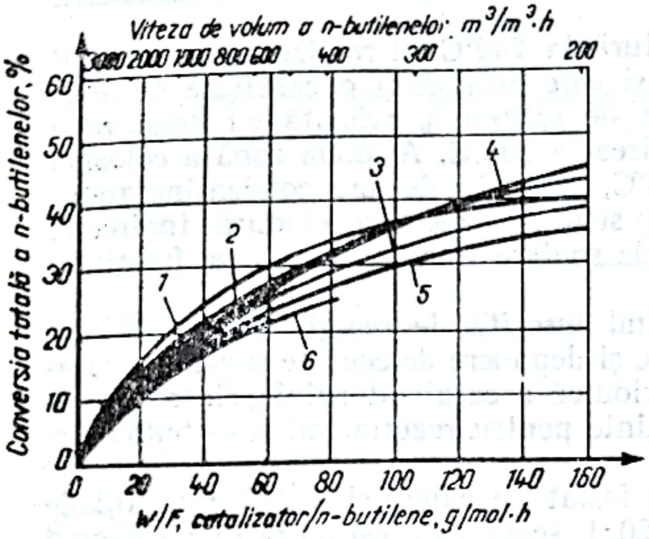


Fig. I.82. Influenţa raportului molar abur: butilene asupra conversiei totale în procesul de dehidrogenare catalitică a *n*-butilenelor (640°C, 1 at, durata procesului 15 min, 3,6% butadienă în alimentare):

1 — raportul 9,60; *2* — raportul 38,3; *3* — raportul 9,63; *4* — raportul 19,5; *5* — raportul 2,52; *6* — raportul 0,968.

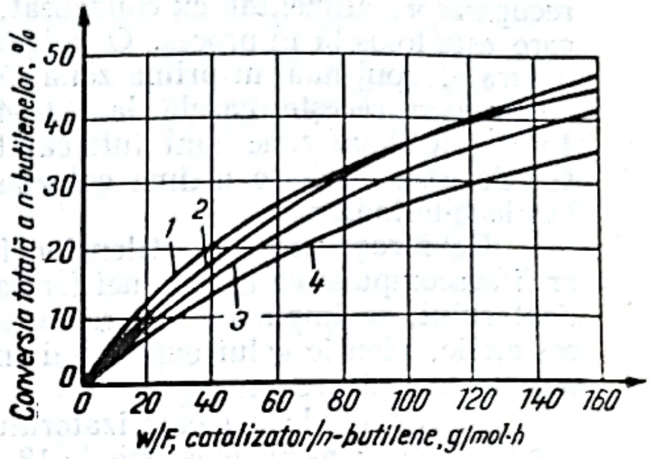


Fig. I,83. Influenţa butadienei şi a hidrogenului prezente în alimentare asupra conversiei totale în procesul de dehidrogenare catalitică a *n*-butilenelor (640°C, 1 at, raport molar abur: butilene 20, durata procesului 15 min):

1 — 3,6% butadienă în alimentare; *2* — 10,9%; *3* — 0,288 mol hidrogen în alimentare; *4* — 24,4%.

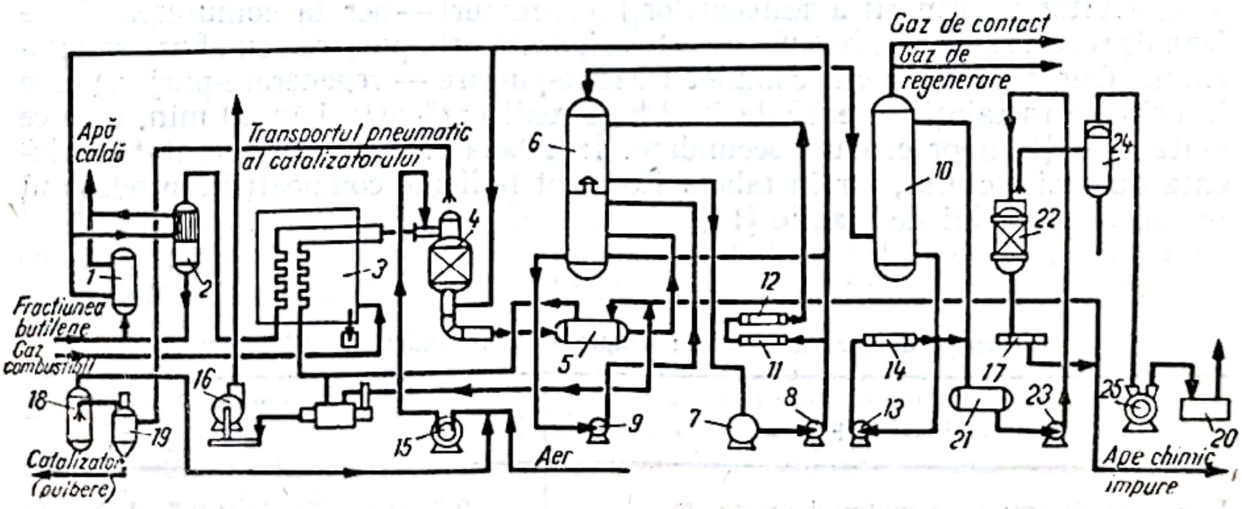


Fig. I.84. Schema tehnologică a instalaţiei de dehidrogenare catalitică a *n*-butilenelor la butadienă:

1 — evaporator; *2* — preîncălzitor; *3* — cuptor; *4* — reactor adiabatic; *5* — cazan recuperator; *6,10* — coloane de spălare; *7* — vas colector; *8, 9, 13, 23* — pompe *11, 12, 14, 17* — schimbătoare de căldură; *15* — suflantă; *16* — suflantă pentru gazele de ardere; *18* — filtru umed; *19* — buncăr; *20* — vas pentru pompă de vid; *21* — rezervor; *22* — filtru cu cărbune; *24* — buncăr cu ciclon; *25* — pompă de vid.

la 530°C. O nouă cădere de temperatură la 240°C se realizează în cazanul recuperator, alimentat cu condensat, și care furnizează o cantitate de abur care este folosită în proces. O coloană de spălare prevăzută cu două zone separate, continuă în prima zonă răcirea la 105°C. A doua zonă a coloanei de spălare răcește gazele la 40—45°C, vaporii de apă condensînd total. Între cele două zone sînt intercalate schimbătoare de căldură indirecte. Gazele care părăsesc ultima coloană de spălare trec la separarea fracțiunii butilene-butadienă.

Dehidrogenarea *n*-butilenelor fiind însoțită de reacții secundare cum ar fi descompunerea butadienei formate și depunere de cocs pe suprafața catalizatorului, se impune regenerarea periodică a catalizatorului printr-un proces ciclic, identic celui expus mai înainte pentru reacția butan — butadienă într-o singură treaptă.

În cazul folosirii catalizatorului fosfat de calciu și nichel, raportul de vapori de apă: *n*-butilene este de 18—20:1, scăderea acestuia la 15 : 1 ducînd la scăderea accentuată a selectivității (pînă la 14%) [12]. Rezultate optime se obțin la temperaturi cuprinse între 566 și 663°C. În prima perioadă de funcționare a catalizatorului, temperatura se menține la 538—566°C, ridicîndu-se apoi la 621°C.

Inițial s-a lucrat cu viteze de volum cuprinse între 100 și 120 $m^3/m^3 \cdot h$; scurtarea duratei ciclurilor a permis ridicarea lor la 125—175 $m^3/m^3 \cdot h$, obținîndu-se conversii de 45% și selectivitate de aproximativ 90% [12, 13].

O deosebită importanță prezintă eliminarea supraîncălzirilor locale în stratul de catalizator, care duc la degradarea catalizatorului.

În acest scop se măsoară continuu temperatura în stratul de catalizator și concentrația în bioxid de carbon a gazelor de regenerare.

Evitarea formării amestecurilor hidrocarburi — aer la comutarea dintre faza de reacție și cea de regenerare este asigurată prin purjarea cu abur a reactorului. Durata unui ciclu complet (reacție-purjare — regenerare-purjare) care la primele instalații se executa în 2 h se realizează astăzi în 30 min, ceea ce evită apariția unor produse secundare. În tabela I.79 este reprezentată influența duratei ciclului, iar în tabela I.80 sînt indicate compozițiile produsului inițial și ale celui de reacție [13].

Tabela I.79

Influența duratei unui ciclu asupra dehidrogenării *n*-butilenelor

Parametrul	Durata unui ciclu	
	30 min	15 min
Presiunea de intrare a materiei prime, at	0,7—0,84	0,7—1,65
Temperatura amestecului de alimentare, °C	593—649	593—677
Viteza de volum, $m^3/m^3 \cdot h$	115	125—175
Raportul molar abur: butilene	20: 1	20: 1
Conversia, % mol.	33—37	45—55
Selectivitatea, % mol.	88—90	90—94
Productivitatea, kg butadienă/kg catalizator	1,13	1,96

Scanned with OKEN Scanner

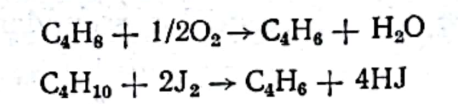
Tabela I.80

Compoziția produsului inițial și a produsului de reacție la dehidrogenarea *n*-butilenelor

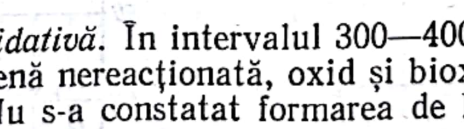
Componentele	Conținutul în produs inițial %	Conținutul în produs de reacție, % mol. raportat la hidrocarburi C_4 alimentate
Bioxid de carbon	—	0,6
Oxid de carbon	—	0,1
Metan	—	0,4
Etan-etilenă	—	0,5
Propan-propilenă	0,4	1,3
Izobutan	1,5	3,1
Izobutilenă	8,0	6,0
n-Butan	4,9	3,3
n-Butilene	82,6	51,2
Butadienă	2,6	33,5
Conversia *n*-butilenelor, %		38,0
Selectivitatea, % mol.		98,6
Durata de lucru, min		15

Unul dintre principalele avantaje ale obținerii butadienei prin dehidrogenarea *n*-butilenelor, constă în faptul că rafinăriile cu capacități mari de prelucrare complexă a țițeiului pot obține fracțiuni concentrate în butilene la un preț apropiat de cel al gazelor lichefiate, ceea ce se reflectă substanțial în prețul de cost al butadienei [25].

4) **Dehidrogenarea butanului și butilenelor în prezența acceptorilor de hidrogen.** Echilibrul reacțiilor de dehidrogenare a *n*-butanului sau a *n*-butilenelor poate fi deplasat în sensul formării butilenelor, respectiv a butadienei, prin fixarea hidrogenului care rezultă din reacție cu oxigen sau cu iod [26—31]:



$$C_4H_8 + 1/2O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$$



$$C_4H_{10} + 2J_2 \rightarrow C_4H_6 + 4HJ$$

Dehidrogenarea oxidativă. În intervalul 300—400°C, produsele de reacție conțin butadienă, butilenă nereacționată, oxid și bioxid de carbon și o cantitate mică de etilenă. Nu s-a constatat formarea de hidrocarburi saturate în proces [32].

La 360—400°C în gazele de contact s-a găsit hidrogen în cantitate pînă la 2—3% mol. În condensatul apos s-au găsit urme de acizi.

După cum reiese din fig. I.85 la creșterea temperaturii de la 300 la 400°C randamentul în butadienă față de butilenă prelucrată, crește de la 14—18% la 35—44%.

Poziția maximului pe curbă depinde de temperatura și de concentrația butilenei din amestecul butilenă-aer. În limitele studiate, micșorarea concentrației în butilenă a amestecului inițial provoacă deplasarea randamentului maxim spre partea temperaturilor înalte; valoarea absolută a maximului crește în acest timp.

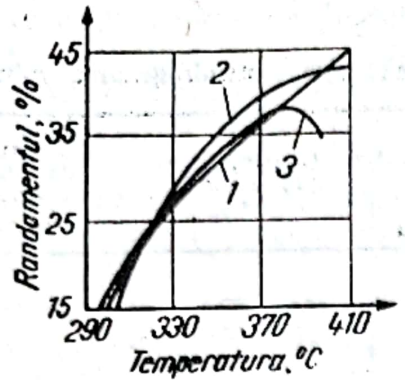


Fig. I.85. Variaţia randamentului în butadienă faţă de butilenă prelucrată, în funcţie de temperatura de reacţie la diferite raporturi C_4H_8 : aer:
1 — 1: 7,2; *2* — 1: 6,0; *3* — 1: 4,7.

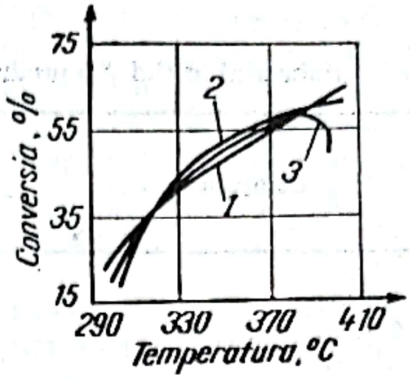


Fig. I.86. Variaţia conversiei în butilenă în funcţie de temperatura de reacţie la diferite raporturi C_4H_8 : aer:
1 — 1: 7,2; *2* — 1:6,0; *3* — 1: 4,7.

Un caracter similar îl au curbele de conversie (fig. I.86).

Variaţia selectivităţii în funcţie de temperatură este reprezentată în fig. I.87.

O influenţă deosebit de puternică a concentraţiei butilenei asupra gradului de conversie şi asupra randamentului în butadienă se constată în domeniul de diluare cu aer între 1 : 4 pînă la 1 : 7 (fig. I.88).

O dată cu creşterea temperaturii şi a diluării butilenei cu aer creşte şi viteza de dehidrogenare oxidativă şi viteza de reacţie de oxidare avansată. Este probabil, că atît butilena iniţială cît şi butadiena formată sînt supuse parţial oxidării avansate. Punctul maxim de pe curbele randamentului corespund momentului în care sporirea de viteză probabilă a reacţiei finale este compensată de creşterea vitezei reacţiilor secundare.

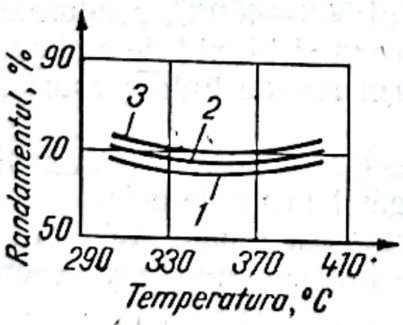


Fig. I.87. Variaţia randamentului în butadienă faţă de butilena transformată în funcţie de temperatura de reacţie la diferite raporturi C_4H_8 : aer:
1 — 1:7,2; *2* — 1:6,0; *3* — 1:4,7.

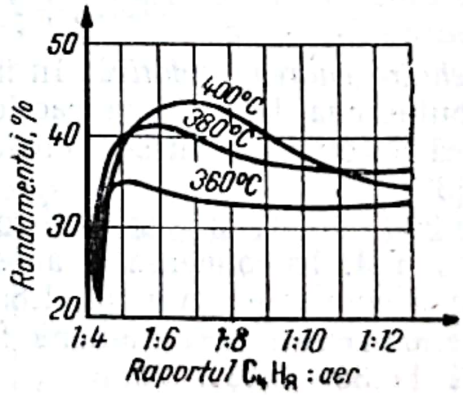


Fig. I.88. Variaţia randamentului în butadienă faţă de butilenă în funcţie de raportul molar butilenă:aer la diferite temperaturi.

La temperaturi înalte creşterea vitezei de dehidrogenare oxidativă este mare şi numai la o diluare puternică a butilenei cu aer, reacţiile secundare pot compensa creşterea vitezei reacţiei principale.

Reacţia dintre hidrogen şi oxigen cu formarea apei se produce, după cum se pare, pe suprafaţa catalizatorului. Se poate presupune că hidrogenul găsit în produsele de reacţie, s-a format prin procese necatalitice, care se desfăşoară în zonele de supraîncălzire locale.

Catalizatorii folosiţi pe bază de bismut şi molibden prezintă o activitate maximă în dehidrogenarea oxidativă a *n*-butilenelor la butadienă la raport atomic Bi : Mo de 0,7—0,9 (18—20% greut. sub formă de oxizi pe suport de gel de silice). La 500°C şi raport $C_4H_8 : O_2 : H_2O$ de 1 : 0,5 : 4, randamentul în butadienă pe acest catalizator atinge 50%, cu o selectivitate de peste 90%, la viteze de volum de 200—400 h^{-1}. Pe măsura creşterii raportului $O_2 : C_4H_8$, randamentul în butadienă creşte (circa 50% la raport 0,65) în timp ce selectivitatea maximă (circa 90%) la raport 0,25 scade sub 80% la raport 0,9. O dată cu creşterea raportului, creşte şi conţinutul în oxid şi bioxid de carbon al gazelor de reacţie (1—2%) [33].

Dehidrogenarea cu iod. Dehidrogenarea *n*-butanului cu vapori de iod elementar se conduce în prezenţa oxizilor metalici pentru ca acidul iodhidric care rezultă să se fixeze cu oxidul metalic formînd o halogenură solidă şi apă. Prin tratare cu gaze cu conţinut de oxigen, iodura se descompune uşor în oxid metalic şi iod, care se refolosesc.

Echilibrul reacţiei de hidrogenare se deplasează în sensul formării 1,3-butadienei.

În urma captării acidului iodhidric, concentraţia acestuia în efluentul reactorului se reduce la minimum şi în consecinţă reacţia de halogenare şi de polimerizare a dienelor cu compuşii activi de iod sînt limitate la un nivel minim.

Reacţia de dehidrogenare a *n*-butanului în prezenţa iodului, cu folosirea oxidului de mangan ca acceptor al acidului iodhidric poate fi exprimată în ansamblu prin următoarea schemă [24]:

$$C_4H_{10} + 2J_2 \rightleftharpoons C_4H_6 + 4HJ$$

$$\underline{MnO_2 + 4HJ \rightarrow MnJ_2 + 2H_2O + J_2}$$

$$C_4H_{10} + J_2MnO_2 \quad C_4H_6 + MnJ_2 + 2H_2O$$

În procesul de regenerare, iodura de mangan se descompune uşor, formîndu-se Mn_3O_4 şi iod liber:

$$3MnJ_2 + 2O_2 \rightarrow Mn_3O_4 + 3J_2$$

Astfel, în final, oxidarea hidrogenului pus în libertate la dehidrogenare se produce cu oxigenul din aer, iar acceptorul îndeplineşte rolul de transmiţător de oxigen. Reiese că procesul de dehidrogenare a hidrocarburilor în prezenţa iodului, cu folosirea oxizilor metalici ca acceptori de acid iodhidric, este în esenţă un proces de dehidrogenare oxidativă.

Scanned with OKEN Scanner

Raportul $C_4H_6 : C_4H_8$ din produsele de reacţie, în urma reacţiei de echilibru:

$$C_4H_6 + 2HJ \rightleftarrows C_4H_8 + J_2$$

este determinat de gradul de captare a acidului iodhidric.

Prin alegerea acceptorilor mai eficace sau prin crearea condiţiilor care să asigure desfăşurarea reacţiei de acceptare a acidului iodhidric la viteze mai mari, echilibrul reacţiei poate fi deplasat în sensul formării cu precădere a 1,3-butadienei.

Rezultatele obţinute reprezentate în fig. I.89 arată că gradul de conversie a butanului creşte cu creşterea raportului $J_2 : C_4H_{10}$. Prin creşterea acestui raport de la 0,24 la 0,62 mol J_2 la un mol C_4H_{10}, gradul de conversie creşte de la 28 la 54—55%.

Selectivitatea procesului de dehidrogenare (pentru $C_4H_6 + C_4H_8$) este de 67, respectiv 88% mol. Pe măsură ce creşte cantitatea de iod alimentată conversia creşte în continuare, ajungînd (la raportul molar $J_2 : C_4H_{10} = 1$) la 75%, selectivitatea fiind de 84%. În cazul în care conţinutul în iod în alimentare este de 1,37 mol la 1 mol butan, conversia creşte pînă la 91%, iar selectivitatea scade la 76%; partea cea mai mare din butan se transformă în 1,3-butadienă şi butilenă, iar o altă parte se transformă în produse de cracare şi produse de oxidare avansată.

În fig. I.90 sînt reprezentate datele referitoare la experienţele efectuate la 540°C şi viteză de volum a butanului cuprinsă între 230 şi 620 h^{-1}. Cu creşterea vitezei de volum de la 230 la 420 h^{-1} randamentul în butadienă creşte de la 23 la 36,5%, iar selectivitatea de la 65 la 79% mol. Prin mărirea vitezei de volum pînă la 500 h^{-1} se obţine o creştere a randamentului în butadienă la 41,7% faţă de butanul alimentat, cu creşterea concomitentă a conversiei de la 61 la 70%, iar la o viteză de 550—620 h^{-1} se constată

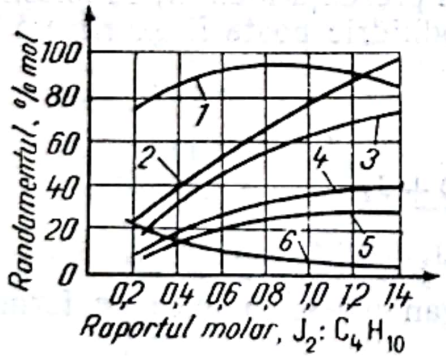


Fig. I.89. Variaţia randamentului în funcţie de raportul molar $J_2:C_4H_{10}$ (520°C, viteză de volum 460 h^{-1}, diluare $C_4H_{10}:J_2$ 1:1):

1 — selectivitatea (pentru $C_4H_6 + C_4H_8$); *2* — conversia C_4H_{10}; *3* — randamentul total în hidrocarburi nesaturate la o singură trecere; *4* — randamentul în C_4H_6; *5* — randamentul în C_4H_8; *6* — randamentul produselor de cracare.

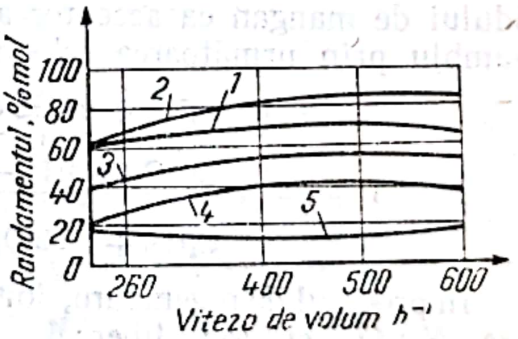


Fig. I.90. Variaţia randamentului în funcţie de viteza de volum (550°C, timp de staţionare 3,2—4,4 s, raportul molar $J_2:C_4H_{10}$ 1:1,2):

1 — randamentul 1,3-butadienei faţă de butanul introdus; *2* — randamentul butilenelor calculate faţă de butanul introdus; *3* — randamentul totalului de hidrocarburi nesaturate; *4* — conversia butanului; *5* — randamentul în C_4H_8 la o singură trecere.

o oarecare scădere a randamentului în 1,3-butadienă față de butanul prelucrat (35—36%), selectivitatea crescînd la 81%.

Randamente mult mai mari în 1,3—butadienă se obțin prin creșterea raportului molar $J_2 : C_4H_{10}$. Astfel, la creșterea raportului $J_2 : C_4H_{10}$ pînă la 0,98 — 1,0, ceilalți parametri fiind constanți (540°C, viteza de volum 430 h^{-1}), se constată o creștere a conversiei la 80 — 81%, selectivitatea (la $C_4H_6 + C_4H_8$) fiind 75 — 78%, ceea ce corespunde unui randament mediu de 43—46% în 1,3-butadienă și 15 — 19% în butilenă.

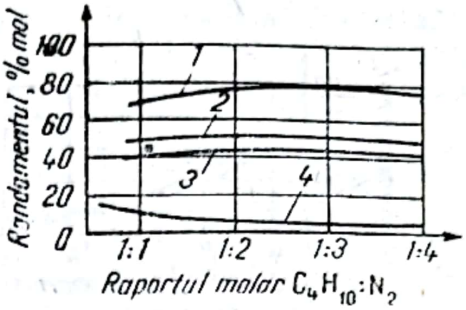


Fig. I.91. Variația randamentului în funcție de diluarea butanului cu azot (540°C, viteza de volum 520 h^{-1}, $J_2:C_4H_{10}$ 0,6—0,7 mol):

1 — selectivitatea (pentru $C_4H_6 + C_4H_8$); *2* — randamentul în hidrocarburi nesaturate; *3* — randamentul în C_4H_6; *4* — randamentul în C_4H_8 la o singură trecere.

La dehidrogenarea butanului în prezența iodului, pe lîngă reacția principală are loc și reacția dintre hidrocarburi, în primul rînd 1,3-butadiena și butilena cu iod și acid iodhidric, cu formarea de polimeri. Viteza reacției de halogenare este încetinită prin diluarea produselor de reacție cu gaze inerte, de exemplu cu azot.

După cum se observă din fig. I.91, cu creșterea diluării de la 1 : 1 la 1 : 2, conversia în 1,3-butadienă crește de la 40 la 45% iar randamentul de la 70 la 76%. La creșterea în continuare a diluării pînă la 1 : 4, randamentul în 1,3-butadienă cum și selectivitatea rămîn practic constante.

În cazul desfășurării procesului în strat fix de acceptor nu este posibilă crearea unei proporții mari acceptor: hidrocarbură, în urma cărui fapt transformarea oxidului metalic în iodură anorganică are loc într-un grad avansat ducînd astfel la o scădere rapidă a capacității sale de acceptare în raport cu acidul iodhidric. Pentru combinarea completă a acidului iodhidric este necesară înlocuirea rapidă a acceptorului epuizat cu altul proaspăt, de exemplu prin desfășurarea procesului de dehidrogenare în instalații cu flux continuu. În acest caz, acceptorul va rămîne puțin timp în reactor, creînd astfel posibilitatea de a regla gradul de conversie a oxidului în iodură anorganică și raportul acceptor: hidrocarbură [31]. Randamentele în butadienă față de durata de staționare și raportul acceptor: reactant în cazul conducerii reacției în strat mobil de catalizator sînt reprezentate în fig.I.92 și I.93.

Adăugarea oxigenului în amestecul de reacție micșorează necesarul de iod, realizînd simultan regenerarea iodului din acidul iodhidric:

$$2HJ + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + J_2$$

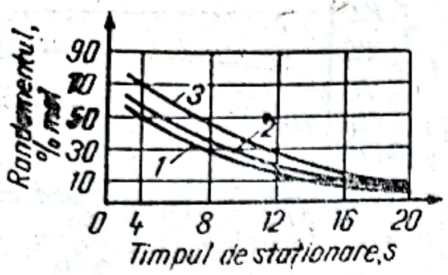


Fig. I.92. Variația randamentului în funcție de timpul de staționare (550°C, raportul J_2 : C_4H_{10} 0,8 mol, raportul acceptor: C_4H_{10} 150, diluarea butanului cu azot, între 1 și 3,5):

1 — randamentul calculat în C_4H_6 calculat față de butanul introdus; *2* — randamentul în hidrocarburi nesaturate; *3* — randamentul în 1,3-butadienă față de butanul transformat.

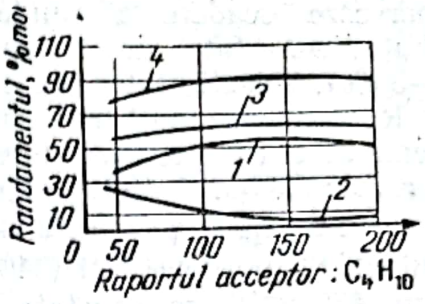


Fig. I.93. Variația randamentului în funcție de raportul acceptor: C_4H_{10} (550°C, timpul de staționare 3,2—4,4 s, raport molar J_2 : C_4H_{10} 1,0—1,2):

1 — randamentul în 1,3-butadienă față de butanul introdus; *2* — randamentul în butilene calculate față de butanul introdus; *3* — randamentul în hidrocarburi nesaturate; *4* — conversia butanului.

În tabela I.81 sînt date rezultatele obținute în prezența iodului și a oxigenului.

Tabela I.81

Compoziția gazului la dehidrogenarea *n*-butanului în prezența iodului și a oxigenului

Temperatura, °C	O_2 : C_4H_{10}	J_2 : C_4H_{10}	Randamentul C_4H_6 (calculat față de C_4H_{10} folosit), % mol.	Randamentul C_4H_8 (calculat față de C_4H_{10} folosit), % mol.	Conversia C_4H_{10}, %	Selectivitatea % mol.	Conversia oxigenului % mol.
550	0,0	0,56	16,0	25,0	57,5	71,5	—
550	0,2	0,56	20,0	35,0	74,7	73,7	98,5
550	0,2	0,56	19,0	40,6	74,2	80,4	98,0
550	0,2	0,59	23,2	31,4	76,7	71,2	97,9
520	0,2	0,56	20,5	32,0	63,2	83,0	98,5
520	0,2	0,50	22,7	29,4	66,7	78,2	98,8
520	0,2	0,77	24,7	34,5	74,0	80,0	98,6

La oxidarea acidului iodhidric se dezvoltă o cantitate de căldură care poate fi folosită pentru compensarea căldurii necesare dehidrogenării endoterme a butanului.

S-au indicat și alți catalizatori, de exemplu: bromura unui metal alcalin sau alcalino-pămîntos [26] împreună cu halogenura unui metal de tranziție pe suport de alumină sau silice și Mn_3O_4 [31], în strat mobil. Procedeul ar prezenta avantajul posibilității efectuării reacției de dehidrogenare și de recuperare a iodului în același reactor și randamente (conversie și selectivitate), superioare.

Catalizatorul constă din bromura unui metal alcalin sau alcalino-pămîntos împreună cu halogenura unui metal de tranziție. Ca suport pentru

catalizator servește alumina sau silicea. Caracteristica cea mai importantă a catalizatorului constă în durata de funcționare destul de lungă; chiar după 800 h de funcționare, catalizatorul nu-și pierde activitatea. De aceea nu sînt necesare mai multe reactoare care să fie comutate.

O instalație industrială folosind iodul ca acceptor de hidrogen se află în funcțiune [26].

5) **Separarea butadienei.** Separarea butadienei pure constituie o tehnologie complexă, cu mai multe variante posibile, aplicate industrial. În fig. I.94 este reprezentată o schemă generală a separării, din care mai departe se vor detalia unele faze.

Separarea fracțiunii butan-butilene. Prima problemă care se pune în tehnologia separării butadienei pure constă în separarea fracțiunii butan-butilene, din produsele obținute prin dehidrogenarea *n*-butanului sau a *n*-butilenelor, de produsele mai ușoare (hidrogen, metan, etan, etilenă, propan, propilenă, bioxid de carbon) și de produsele mai grele (hidrocarburi C_5 și superioare; v. tabelele I.75, I.77—I.79).

Separarea fracțiunii butan-butilene, care rezultă în toate procesele de dehidrogenare, necesită comprimarea gazelor de reacție însoțită de condensare parțială. Din gazele care nu au condensat se separă hidrocarburile prin absorbție-desorbție, iar condensatul se separă prin distilare în trei fracțiuni: hidrocarburi ușoare, fracțiunea butan-butilenă și hidrocarburi C_5 și superioare.

În fig. I.95 este reprezentată schema tehnologică a unei instalații de separare a fracțiunii butan-butilene din produsele de dehidrogenare ale *n*-butanului. Produsele de dehidrogenare sînt comprimate la 12 at, răcite cu apă și apoi cu solă. Condensatul format în urma răcirii este trimis la rectificare (coloana de stabilizare) pentru îndepărtarea hidrocarburilor C_2—C_3.

Gazele necondensate care mai conțin hidrocarburi C_4 sînt absorbite la 25°C și 11 at și apoi desorbite. Ca lichid de absorbție se folosește fracțiunea C_5—C_8 rezultată din procesul de dehidrogenare.

Hidrocarburile desorbite sînt condensate și trimise ca reflux la coloana de stabilizare.

Produsul de bază al coloanei de stabilizare este rectificat, obținîndu-se în vîrful coloanei fracțiunea C_4, iar la bază, produse mai grele.

Dacă dehidrogenarea decurge într-o singură treaptă, fracțiunea butan-butilene conține și butadiena formată, separarea fracțiunii decurge după aceeași schemă expusă.

Din fracțiunea butan-butilene, izobutilena se extrage prin absorbție în acid sulfuric, în modul arătat.

Separarea n-butilenelor de n-butan. Datorită volatilităților relative apropiate, separarea *n*-butilenelor de *n*-butan se efectuează prin distilare extractivă.

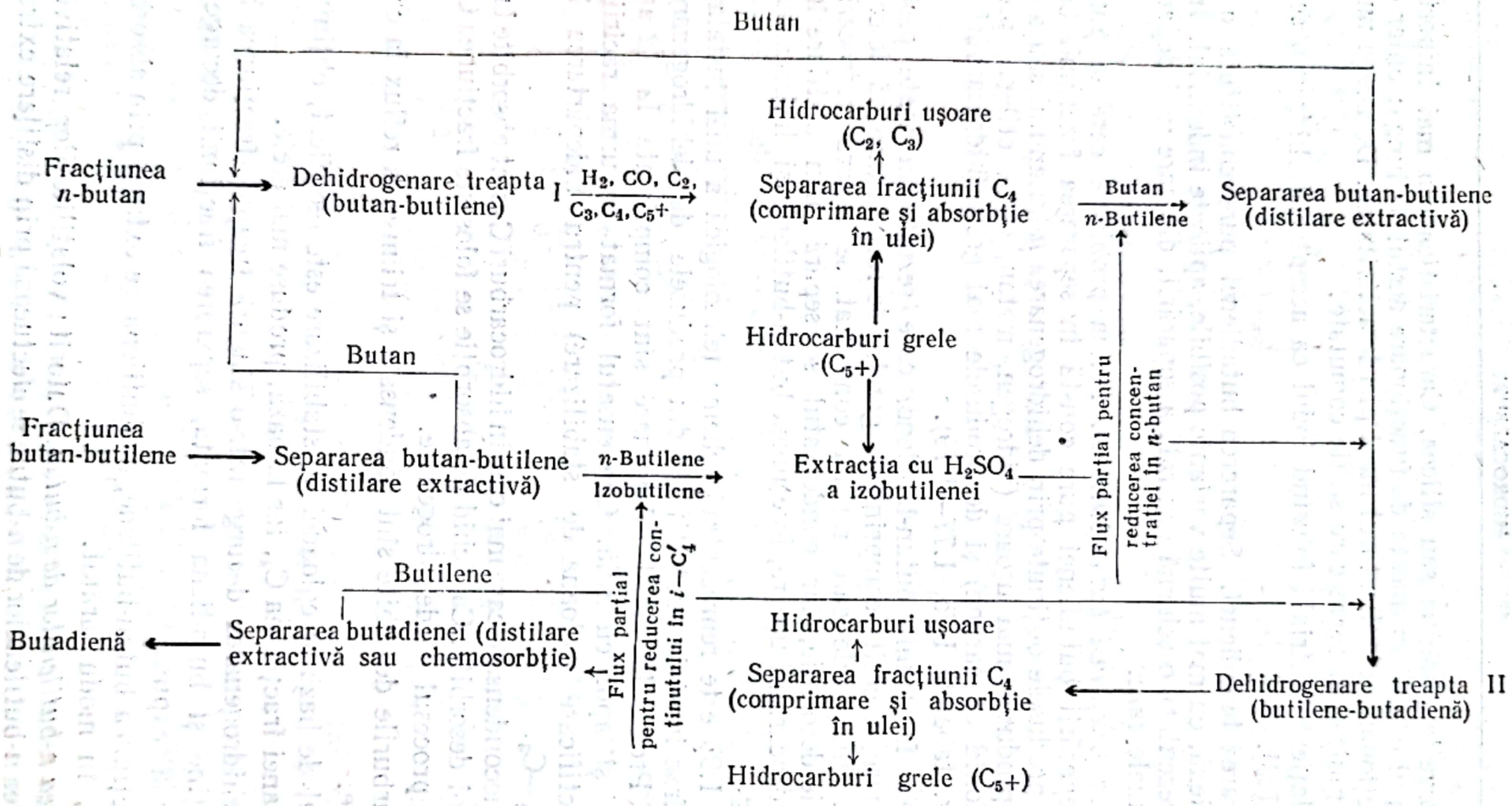


Fig. I.94. Schema de principiu pentru obţinerea butadienei prin dehidrogenarea în două trepte folosind ca materie primă fracţiunile *n*-butan şi butan-butilene.

Scanned with OKEN Scanner

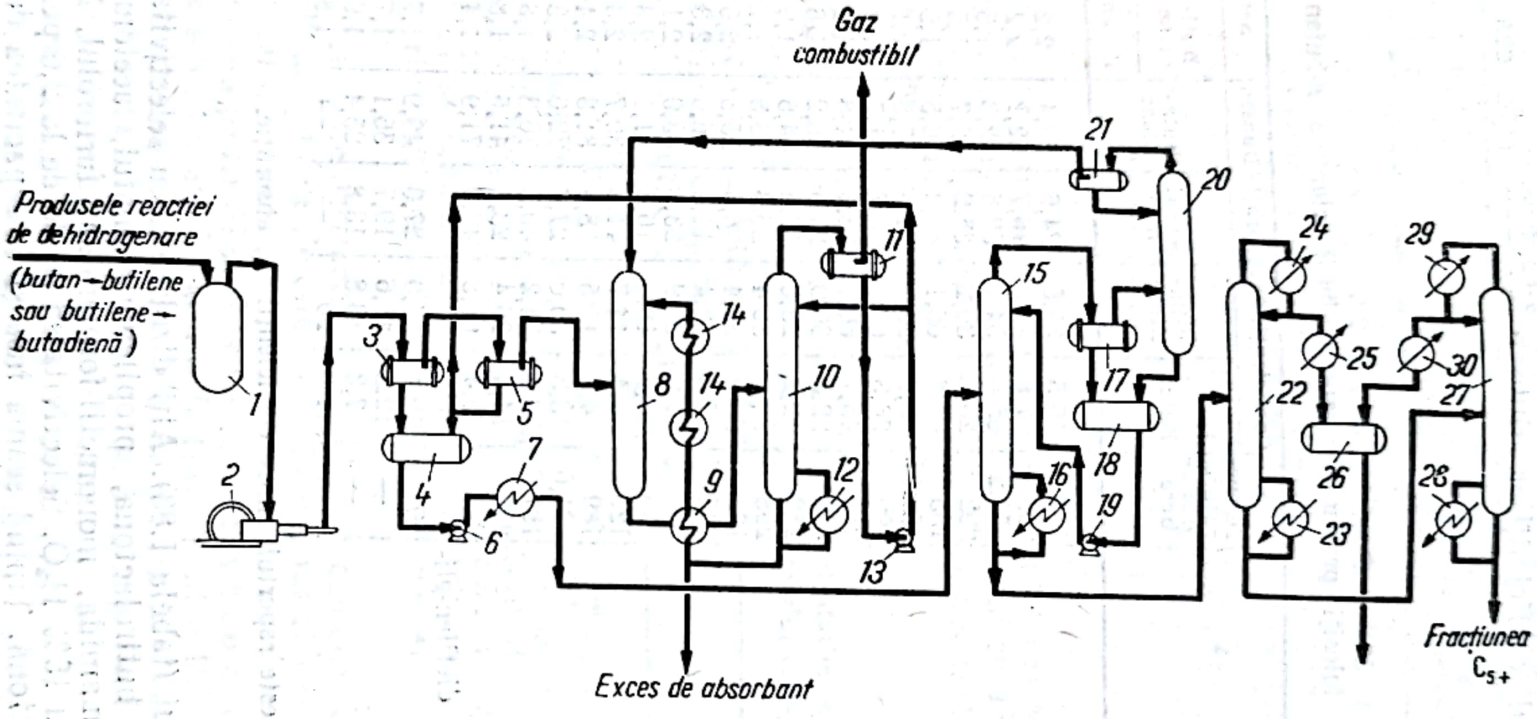


Fig. I.95. Schema tehnologică a instalației de separare a fracțiunii butan-butilene sau butilene-butadienă:

1 — vas tampon; *2* — compresor; *3, 5, 11, 7, 21* — condensatoare; *4, 18, 26* — rezervoare; *6, 13, 19* — pompe; *7, 12, 16, 23, 28* — fierbătoare; *8* — coloană de absorbție; *19, 14, 24, 25, 29, 30* — schimbătoare de căldură; *10* — coloană de desorbție; *15* — coloană de stabilizare (principală); *20* — coloană de stabilizare (secundară); *22, 27* — coloane pentru separarea produselor mai grele (C_{5+}).

Scanned with OKEN Scanner

Au fost cercetaţi mulţi dizolvanţi (tabela I.82). Selectivitatea separării exprimată prin raportul coeficienţilor Bunsen $\frac{\alpha\text{-butilene}}{\alpha\text{-butan}}$ este cea mai mare

Tabela I.82

Dizolvanţi folosiţi pentru separarea *n*-butilenelor de *n*-butan

Dizolvantul	Temperatura de fierbere °C	Coeficienţii de absorbţie Bunsen				Selectivitatea[1])		
		Butan	*n*-Butilene	*i*-Butilene	Butadiene	Butilene / Butan	Butadienă / Butilene	Butadienă / Butilene
Dimeti-formamidă	151	16,5	35,5	24,6	83,4	2,2	2,4	3,4
Monoetil-formamidă	200	7,6	17,0	16,7	32,1	2,2	1,8	1,9
Acetonă	56,2	85	54	52,6	102,3	1,5	1,6	1,9
Acetofenonă	202	25	39,2	35,2	52,7	1,5	1,3	1,5
Ciclohexanonă	155	41,8	66,1	61,2	106,5	1,5	1,6	2,1
Furfurol	161,6	12,0	25,5	21,8	45,8	2,1	1,8	2,1
Benzoat de metil	199	36,3	60,7	33,7	81,7	1,7	1,4	2,5
Benzoat de etil	212	45,1	66,1	36,1	84,6	1,5	1,3	2,4
Benzoat de benzil	324	22,5	30,9	20,6	50,2	1,6	1,4	2,4
Ftalat de dimetil	282	12,2	23,8	17,5	44,5	1,9	1,9	2,5
Ftalat de dietil	298	20,2	33,4	26,3	53,5	1,7	1,6	2,0
Sulfolan	133	20,2	33,4	8,3	25,5	2,6	2,7	3,1
Pirolidonă	245	5,8	13,4	11,8	36,6	2,3	4,7	3,1
N-Metil-pirolidonă	200	16,0	33,9	23,1	83,0	2,1	2,5	3,6
Nitrolactonă	206	8,0	18,0	16,6	51,1	2,3	2,3	3,1
Propilen-carbonat	120	6,4	14,7	11,3	30,7	2,3	2,1	2,7
Dimetil-sulfoxid	189	4,8	11,5	8,9	31,3	2,4	2,7	3,5
Acetonitril	81,6	13,3	30,0	27,7	72,0	2,3	2,4	2,6
Benzonitril	191,6	30,4	54,2	40,5	76,3	1,8	1,4	1,9
Cianură de benzil	233	14,4	26,4	23,0	41,6	1,8	1,6	1,8
Dibrom-benzen	221	43,4	61,8	43,6	71,9	1,4	1,2	1,6
Carbitol monoetilic al dietilen-glicolului	198	19,1	33,0	27,0	49,9	1,7	1,5	1,8
Carbitol + 5% H_2O	—	12,5	21,6	19,7	36,1	1,7	1,7	1,8
Carbitol + 10% H_2O	—	7,3	13,8	13,8	25,4	1,9	1,4	1,8
Acetonă + 15% H_2O	—	11	20	—	—	1,8	—	—

[1]) Selectivitatea este raportul dintre coeficienţii de absorbţie.

în cazul sulfolanului (tabela I.83). Alţi dizolvanţi cu selectivităţi bune sînt dimetil-sulfoxidul, butirolactona, propilen-carbonatul, acetonitrilul, pirolidona, dimetil-formamida, monometil-formamida, furfurolul, N-metil-pirolidona şi acetona cu 15% H_2O. Selectivitatea scade de la 2,6 pentru sulfolan la 1,8% pentru acetonă. Ţinînd seama însă şi de capacitatea de absorbţie a dizolvanţilor sînt indicaţi dimetil-formamida, N-metil-pirolidona, acetonitrilul, furfurolul şi acetona.

Tabela I.83

Solubilitatea componentului în dizolvant

Componentul	Furfurol + 4% greut. H_2O	Clorex	Clorex + 9% greut. acetonă	Clorex + 6% greut. $C_2H_4Cl_2$	Etil-celosolv	Etil-celosolv + 15% greut. H_2O	Etil-celosolv + 20% greut. H_2O
i-Butan	7,05[1]/0,54[2]	13,5/0,27	14,5/0,47	11,1/0,46	25,3/0,75	11,8/0,62	10,4/0,67
n-Butan	13,1/1,0	27,7/0,55	21,4/0,69	16,2/0,67	26,3/0,79	16,5/0,37	14,4/0,92
i-Butilenă	13,1/1,00	41,9/1,00	30,8/1,00	24,1/1,00	32,2/1,00	19,0/1,00	15,6/1,00
2-*cis*-Butilenă	18,0/1,37	67,5/1,35	38,2/1,24	28,2/1,65	48,8/1,47	28,2/1,48	24,3/1,54
2-*trans*-Butilenă	21,9/1,67	78,5/1,57	46,8/1,52	34,4/1,43	41,8/1,25	33,8/1,77	28,8/1,85
Butadienă	29,3/2,33	95,0/1,80	56,8/1,84	41,5/1,72	57,0/1,71	41,8/2,20	35,7/2,29

[1]) Solubilitatea corespunzătoare, cm^3/ml dizolvant.
[2]) Selectivitatea faţă de izobutilenă.

Industrial se întrebuinţează furfurolul, acetona şi acetonitrilul [35, 36].

Separarea cu furfurol se efectuează cu furfurol cu 4% apă care modifică sensibil valoarea volatilităţilor relative ale componentelor amestecului de hidrocarburi (tabela I.84) făcînd posibilă separarea acestora.

Tabela I.84

Volatilităţile relative în prezenţa furfurolului cu H_2O la 54,5°C şi 4,55 at

Hidrocarbura	Volatilitatea, %
Izobutan	2,600
n-Butan	2,020
1-Butilenă	1,718
Izobutilenă	1,666
2-*trans*-Butilenă	1,190
2-*cis*-Butilenă	1,065
Butadienă	1,000

Fracţiunile butan-butilene care nu conţin butadienă se pot separa prin rectificare extractivă cu furfurol. Schema tehnologică este reprezentată în fig. I.96.

Prin rectificare se separă în primul rînd izobutanul, izobutilena şi 1-butilena de *n*-butan şi 2-butilene. Din amestecul de izobutan, izobutilene şi 1-butilenă se separă prin absorbţie cu acid sulfuric izobutilena şi apoi prin rectificare extractivă, izobutanul de 1-butilenă.

n-Butanul se separă de 2-butilena de asemenea prin distilare extractivă cu furfurol.

Pentru distilare extractivă se folosesc coloane cu 100 de talere repartizate în două coloane de cîte 50 de talere, iar coloanele de desorbţie sînt prevăzute cu 20 de talere.

Separarea prin distilare extractivă cu acetonă, permite o îmbunătăţire a selectivităţii de la 1,5 la 1,8% pentru 15% apă (în acelaşi timp are loc însă o scădere a coeficienţilor de absorbţie Bunsen, α-butan/α-butilene de la 16,5 la 11 şi respectiv de la 35,5 la 20). Pentru mărirea selectivităţii acetonei se folosesc soluţii de acetonă în apă.

Schema tehnologică a procesului de separare a fracţiunilor butan-butilene prin distilare extractivă cu acetonă este reprezentată în fig. I.97.

Fracţiunea butan-butilene în stare de vapori se introduce la vîrful coloanei de distilare extractivă, împreună cu dizolvantul. Din cauza numă-

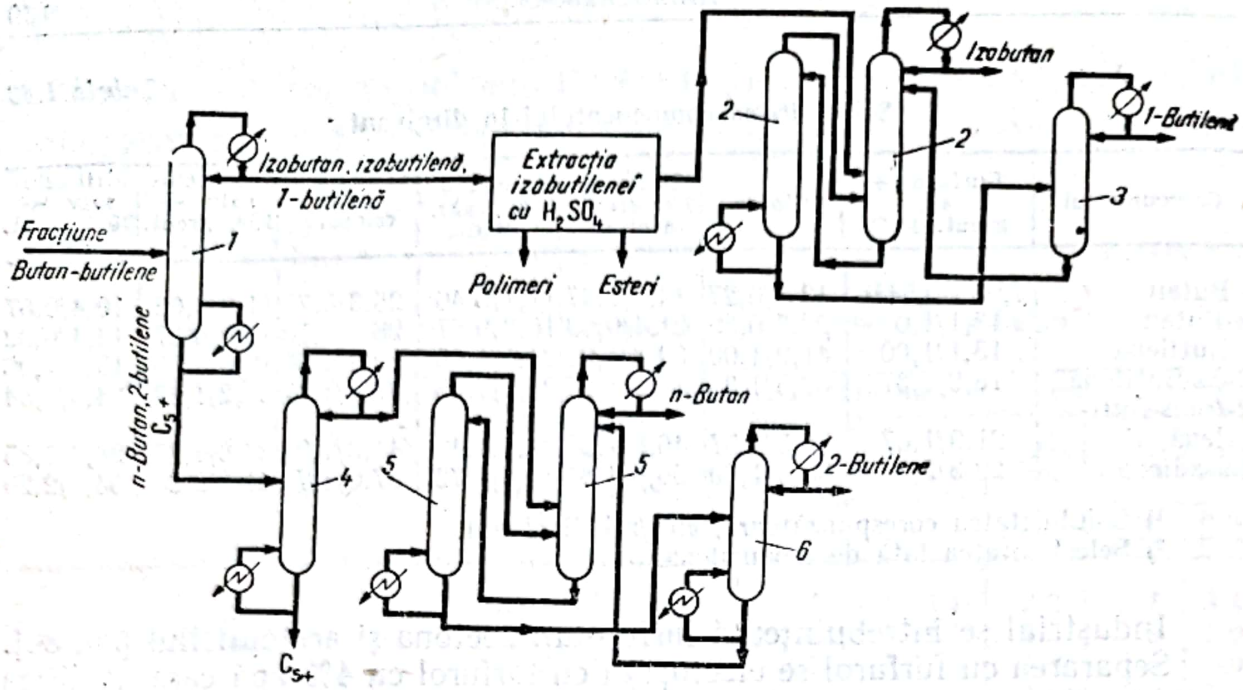


Fig. I.96. Schema tehnologică a instalației de separare a fracțiunii butan-butilene prin distilare extractivă cu furfurol:

1,4 — coloane de rectificare; *2,5* — coloane de distilare extractivă cu furfurol; *3* — coloană pentru desorbția 1-butilenei; *6* — coloană pentru desorbția 2-butilenei.

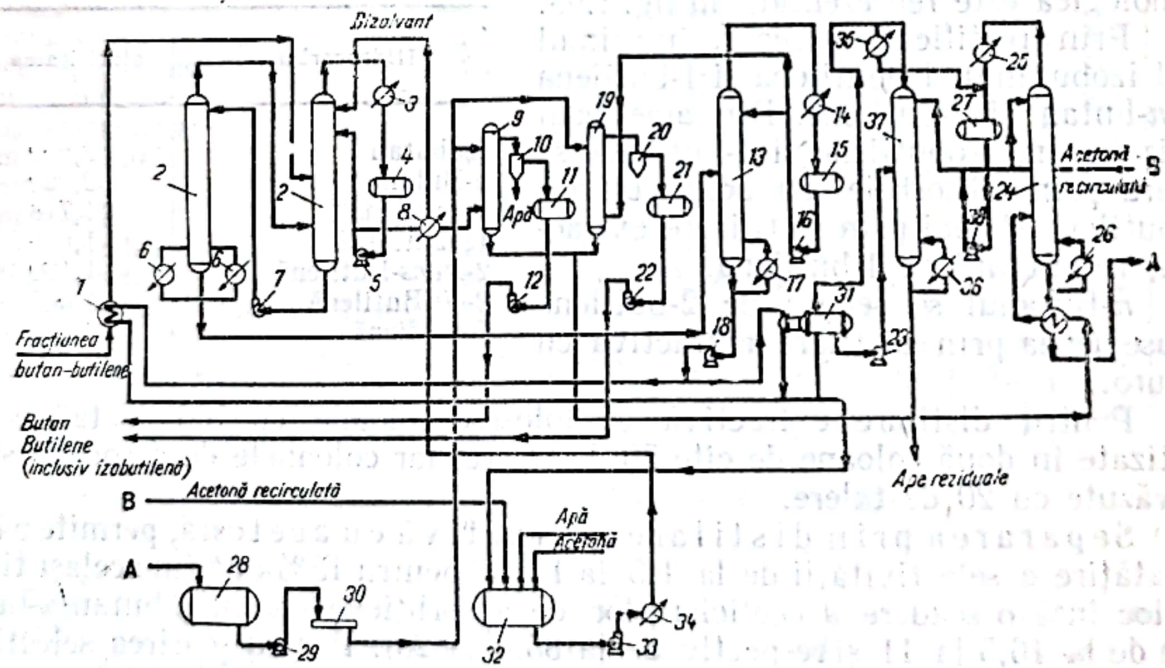


Fig. I.97. Schema tehnologică a instalației de separare a *n*-butanului prin distilare extractivă cu acetonă:

1, 3, 6, 8, 14, 17, 25, 26, 34, 35, 36 — schimbătoare de căldură; *2* — coloane de distilare extractivă; *4, 11, 15, 21, 27, 28, 32* — rezervoare; *5, 7, 12, 16, 18, 22, 23, 29, 33, 38* — pompe; *9, 19* — coloane de spălare; *10, 20* — decantoare; *13* — coloană de desorbție; *24, 37* — coloane pentru recuperarea acetonei; *30* — vas tampon; *31* — evaporator.

rului mare de talere necesare pentru o separare eficace (130 talere), coloana de distilare extractivă este formată din două coloane cu cîte 65 de talere.

Pentru realizarea unui cît mai bun contact între vapori şi lichid şi pentru micşorarea pierderilor de presiune din cauza încărcărilor mari de lichid (raportul dizolvant: hidrocarburi fiind de 16—20 : 1), coloanele sînt prevăzute cu talere-sită.

La vîrful coloanei de distilare extractivă (talerul 130) se separă *n*-butanul, care poate fi recirculat la dehidrogenarea treapta I, iar dizolvantul saturat cu *n*-butilene obţinut la baza coloanei este trimis la desorbţie. *n*-Butilenele obţinute la vîrful coloanei de desorbţie, după condensare, sînt spălate cu apă pentru limitarea pierderilor de acetonă, iar după decantare pot fi trimise la dehidrogenare treapta II. Butanul obţinut la vîrful coloanei de distilare extractivă, după condensare, este de asemenea spălat cu apă.

Din apele de spălare a fracţiunilor de butan şi butilene separate, acetona se recuperează prin distilare.

Dizolvantul desorbit este recirculat la coloana de distilare extractivă. Pierderile în acetonă sînt acoperite parţial cu acetona recuperată din apele de spălare, iar restul cu acetonă proaspătă.

Pentru evitarea acumulărilor de hidrocarburi (C_5 şi superioare) în dizolvant şi pentru menţinerea concentraţiei în acetonă în limitele dorite (82—84% acetonă şi 16—18% apă), o parte din dizolvantul aflat în circulaţie este supus continuu regenerării într-un evaporator în care se separă majoritatea acetonei; din reziduul lichid al evaporatorului acetona rămasă se recuperează prin distilare.

Buna funcţionare a instalaţiei de distilare extractivă depinde de menţinerea concentraţiei în acetonă în limitele prevăzute, prin eliminarea apei care se acumulează în sistem.

Capacitatea de absorbţie a acetonei depinde de conţinutul în apă, şi este puternic diminuată de prezenţa hidrocarburilor superioare, care se acumulează în timp; astfel se impune fie limitarea conţinutului în hidrocarburi superioare a fracţiunii de alimentare, fie regenerarea unei cantităţi mai mari de dizolvant.

Economicitatea unei astfel de instalaţii este în funcţie directă de pierderile în dizolvant, care se pot reduce prin spălarea fracţiunilor butan — *n*-butilene şi prin eliminarea pierderilor mecanice (pompe cu etanşare corespunzătoare).

Separarea prin distilare extractivă cu acetonitril, se aplică în industrie de dată recentă. Faţă de furfurol şi acetonă, acetonitrilul prezintă o selectivitate mai mare şi anume 2,3 faţă de 1,8 pentru amestecul de acetonă + 15% apă şi 2,1 pentru furfurol.

Astfel, folosirea acetonitrilului ca dizolvant în locul soluţiilor acetonă-apă a permis mărirea productivităţii cu aproximativ 60% [37].

Separarea butadienei din fracţiunea C_4 prin rectificare este posibilă numai parţial din cauza temperaturii de fierbere foarte apropiate ale consti-

Tabela I.85

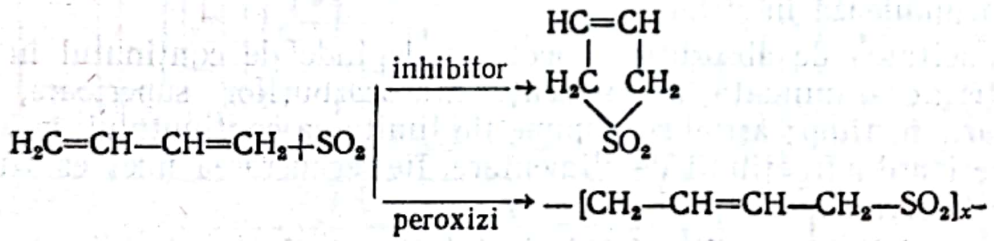
Temperaturile de fierbere ale componentelor produselor de dehidrogenare, la 760 mmHg

Componentele	Formula	Temperatura, °C
Metil-acetilenă	$H_3C—C{\equiv}CH$	—23,2
Izobutan	$(CH_3)_2CH—CH_3$	—11,7
Izobutilenă	$(CH_3)_2C = CH_2$	— 6,9
1-Butilenă	$H_2C{=}CH—CH_2—CH_3$	— 6,26
Butadienă	$H_2C{=}CH—CH{=}CH_2$	—4,4
n-Butan	$H_2C—CH_2—CH_2—CH_3$	— 0,5
2-*trans*-Butilenă	$H_3C—CH{=}CH—CH_3$	+ 0,88
2-*cis*-Butilenă	$H_3C—CH{=}CH—CH_3$	+ 3,72
Vinil-acetilenă	$H_2C{=}CH—C{\equiv}CH$	+ 5,00
Etil-acetilenă	$C_2H_5—C{\equiv}CH$	+ 8,1
Metil-alenă	$H_2C{=}C{=}CH—CH_2$	+10,3
Diacetilenă	$HC{\equiv}C—C{\equiv}CH$	+10,3
3-Metil-1-butilenă	$H_2C{=}CH—CH\ (CH_3)_2$	+18,8
1,4-Pentadienă	$H_2C{=}CH—CH_2—CH{=}{=}CH_2$	+26,12
Dimetil-acetilenă	$H_3C—C{\equiv}C—CH_3$	+27,1

tuenţilor (tabela I.85) [2] şi a formării unor azeotropi: 1,3-butadienă-*n*-butan (la 8 at conţine 21% mol *n*-butan), vinil-acetilenă—2-*cis*-butilenă, vinil-acetilenă—2-*trans*-butilenă, ale căror temperaturi de fierbere sînt foarte apropiate de ale butadienei.

Din această cauză pentru separarea butadienei se recurge la modificarea volatilităţilor relative ale hidrocarburilor C_4, de exemplu prin distilare extractivă, sau la reacţii chimice reversibile.

Cu bioxidul de sulf butadiena formează o sulfonă ciclică, cristalină, cu temperatura de topire de 65°C, solubilă în apă şi în dizolvanţi organici. În funcţie de condiţiile în care se conduce reacţia se poate forma sulfona ciclică, în prezenţa inhibitorilor-hidrochinonă, pirocatechină, pirogalol, amine, polifenoli sau săruri cuproase [38, 39]) — sau polisulfonă liniară, în prezenţa peroxizilor [38, 40]:



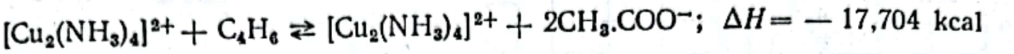
Prin încălzire la 120°C, sulfona ciclică se descompune în butadienă şi bioxid de sulf.

Amestecul de hidrocarburi şi bioxid de sulf se încălzeşte uşor sub presiune, se separă hidrocarburile nedienice şi apoi se descompune sulfona prin încălzire la 120—130°C şi presiune normală; bioxidul de sulf se separă prin spălare cu apă.

Randamentul reacţiei de descompunere este de 90%, iar butadiena obţinută are o puritate de 98,5 — 99% [39].

Metoda de separare cu bioxid de sulf nu a fost aplicată industrial fiind folosită numai în laborator pentru obţinerea butadienei de puritate mare.

Cu clorura cuproasă, butadiena formează în prezenţa clorurii de amoniu un complex cristalin de culoare galbenă:



$$[Cu_2(NH_3)_4]^{2+} + C_4H_6 \rightleftarrows [Cu_2(NH_3)_4]^{2+} + 2CH_3.COO^-; \quad \Delta H = -17{,}704 \text{ kcal}$$

După această metodă, fracţiunile C_4 care conţin butadienă sînt spălate cu soluţii alcaline pentru separarea bioxidului de carbon şi a anhidridei sulfuroase care leagă ionii de cupru monovalent şi pentru separarea aldehidelor care oxidează cuprul monovalent la cupru bivalent după care sînt trecute prin vase cu site de cupru şi clorură cuproasă uscată [41]. Se pot întrebuinţa soluţii de săruri de cupru în apă amoniacală, în amine sau în alcooli.

Industrial se folosesc soluţii amoniacale de acetat de cupru monovalent obţinute prin dizolvarea cuprului metalic în soluţii amoniacale de acetat de amoniu.

Compoziţia soluţiei de acetat cupro-amoniacal folosită în instalaţiile industriale este de 3,3 mol Cu (3,0 mol monovalent şi 0,3 bivalent), 4 mol acid acetic, 11 mol amoniac şi 3,3 mol apă pentru un litru de soluţie. Solubilităţile hidrocarburilor în soluţiile de acetat cupro-amoniacal la 0°C, 3 mol Cu^+/l şi o presiune parţială de 0,5 at, şi volatilităţile relative la 41°C şi 4,55 at sînt date în tabela I. 86 [2, 4, 6] iar coeficienţii de absorbţie în fig. I.98.

Solubilitatea hidrocarburilor nesaturate în soluţiile de acetat cupro-amoniacal scade cu creşterea temperaturii şi creşte cu creşterea presiunii parţiale.

Tabela I.86

Solubilitatea şi volatilitatea unor hidrocarburi în soluţii de acetat cupro-amoniacal

Componentul	Solubilitatea mol/l	Volatilitatea relativă
Alenă	1,35	—
Izobutilenă	0,02	1,070
1-Butilenă	0,07	1,040
2-*t ans*-Butilenă	0,013	0,843
2-*cis*-Butilenă	0,028	0,776
Butadienă	0,7	1,000
Metil-alenă	1,15	—
Izobutan	—	1,209
n-Butan	—	0,871

Procesul tehnologic de separare a butadienei, reprezentat în fig. I. 99, este alcătuit din trei faze principale (schema de principiu) [4]:

— absorbţia butadienei împreună cu alte hidrocarburi nesaturate în soluţia de acetat cupro-amoniacal;

— desorbţia hidrocarburilor mai puţin solubile şi recircularea acestora împreună cu o cantitate de butadienă la absorbţie;

— desorbţia butadienei din soluţia de acetat cupro-amoniacal şi recircularea soluţiei după răcire.

Absorbţia butadienei se efectuează într-un sistem de reactoare — decantoare sau în coloane în care soluţia de acetat cupro-amoniacal circulă în contracurent cu hidrocarburile.

În ultimii ani s-a pus la punct procedeul de separare a butadienei cu ajutorul soluţiilor de acetat cupro-amoniacal la presiunea atmosferică faţă de 4—6 at presiunea de lucru obişnuită. În acest mod se realizează o selectivitate

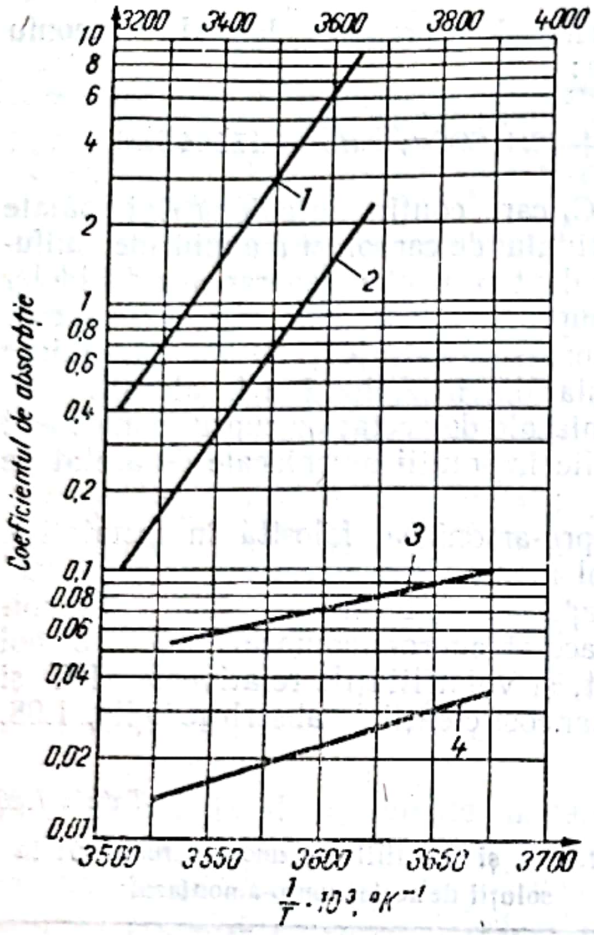


Fig. I.98. Variația coeficienților de absorbție în funcție de temperatură:
1 — 1,2-butadienă; *2* — butadienă; *3* — 1-butilene; *4* — 2-*trans*-butilene.

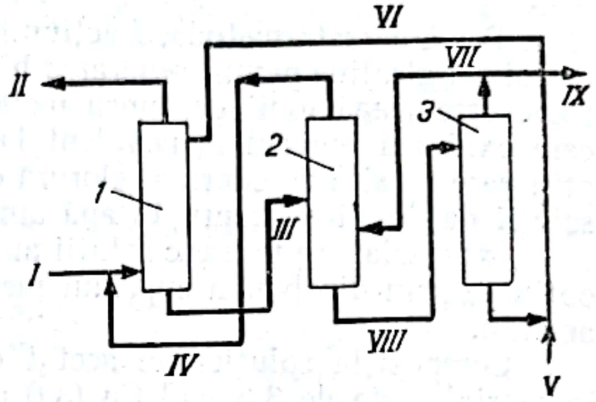


Fig. I.99. Schema de principiu a separării butadienei cu soluție de acetat cupro-amoniacal:
1 — coloană de absorbție; *2* — coloană de desorbție a hidrocarburilor mai puțin solubile; *3* — coloană de desorbție a butadienei; *I* — butadienă brută; *II* — hidrocarburi C_4 cu maximum 2% butadienă la îndepărtarea amoniacului; *III* — soluție de acetat cupro-amoniacal saturată cu butadienă; *IV* — recircularea butadienei și a altor hidrocarburi C_4 mai puțin solubile; *V* — amoniac proaspăt; *VI* — soluție de acetat cupro-amoniacal după desorbție; *VII* — butadienă; *VIII* — soluție de acetat cupro-amoniacal și butadienă; *IX* — butadienă purificată la îndepărtarea amoniacului.

mai mare a dizolvantului, reducerea costului instalației cu 50% și micșorarea consumului de energie electrică, deoarece nu mai este necesară răcirea cu solă, ci numai cu apă. Procedeul se aplică la separarea fracțiunilor C_4 de la cracarea cu abur a țițeiului brut sau a benzinelor de distilare primară.

În cazul folosirii reactoarelor cu agitare, viteza de absorbție a butadienei crește o dată cu mărirea vitezei de rotație a agitatorului pînă la o anumită limită, rămînînd apoi constantă, ceea ce arată că reacția are loc în fază lichidă, nefiind influențată de viteza de difuziune sau de mărimea interfeței [42]. În practică se recomandă și folosirea unor sisteme de reactor-decantor.

Hidrocarburile acetilenice care au temperaturi de fierbere apropiate de temperatura de fierbere a butadienei (în special etil-acetilena și vinil-acetilena) sînt complet absorbite de dizolvant împreună cu butadiena. Prin desorbție, hidrocarburile acetilenice se separă numai într-o cantitate mică, cea mai mare parte polimerizînd în dizolvant, polimerii putînd fi separați prin filtrare sau extracție cu hidrocarburi.

În fig.I.100 este reprezentată schema tehnologică a procesului de separare a butadienei prin chemosorbție în coloane [5].

Fracțiunea butilene-butadienă care poate conține și butadienă recirculată de la polimerizare (supusă în prealabil unei rectificări pentru eliminarea

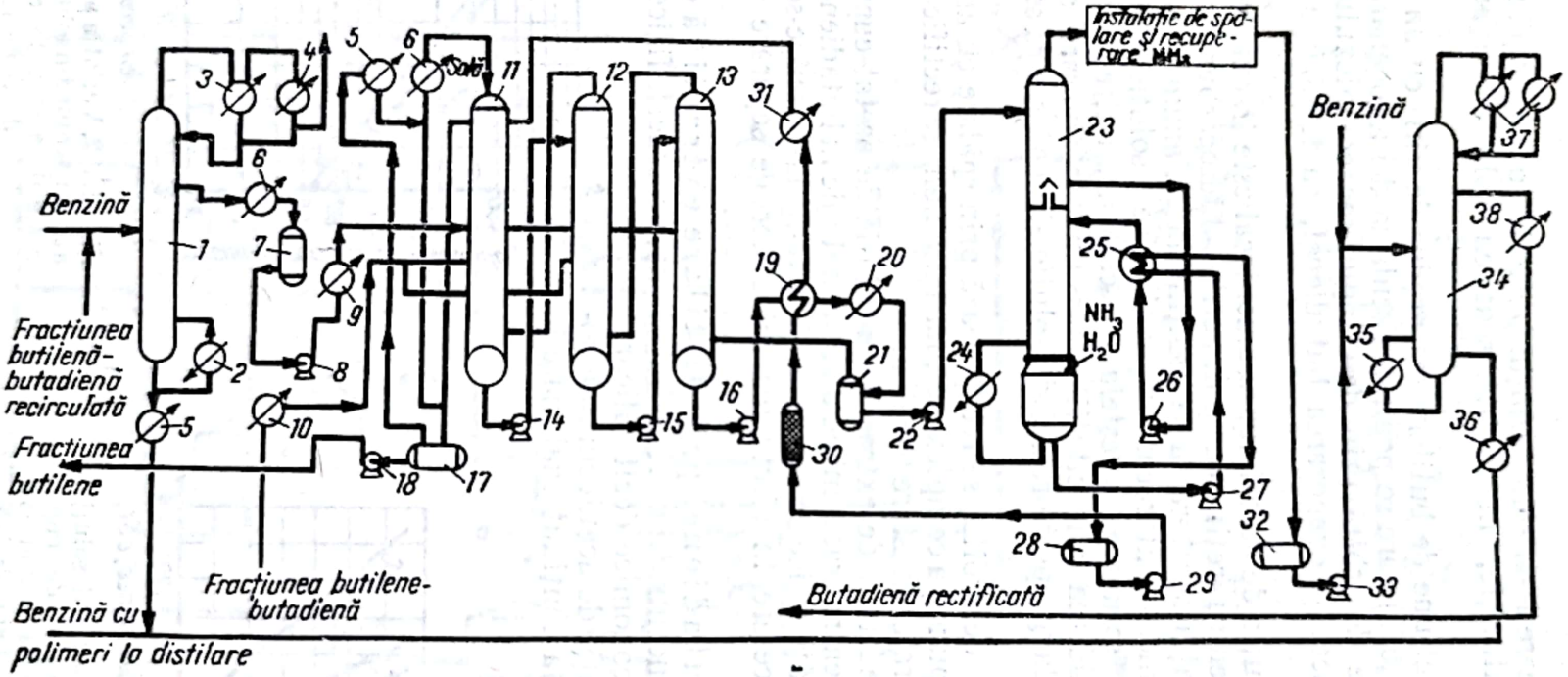


Fig. I.100. Schema tehnologică a instalației de separare a butadienei prin chemosorbție în fază lichidă:

1 — coloană pentru îndepărtarea produselor grele; *2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 19, 20, 24, 25, 31, 35, 36, 37, 38* — schimbătoare de căldură; *7, 17, 28, 32* — rezervoare; *8, 14, 15, 16, 18, 22, 26, 27, 29, 33* — pompe; *11, 12, 13* — coloane de extracție; *21* — vas de degazare; *23* — coloană desorbție; *30* — filtru cu cărbune activ; *34* — coloană pentru rectificarea finală a butadienei.

Scanned with OKEN Scanner

produselor grele pe care le-ar putea conţine) este introdusă după răcire cu sodă în coloanele de extracţie, în contracurent cu soluţia de acetat cupro-amoniacal.

Se obţine o fracţiune de butilene (ca produs de vîrf) cu un conţinut mic în butadienă (0,5—1,5%) care se poate recircula la dehidrogenare, treapta II, iar faza lichidă este desorbită prin descompunerea complexului butadienă-acetat cupro-amoniacal şi evaporarea butadienei, cu furnizirea cantităţii de căldură necesară.

O parte din soluţia de acetat cupro-amoniacal este trecută peste un filtru cu cărbune activ pentru reţinerea polimerilor hidrocarburilor acetilenice, astfel încît concentraţia acestora să se menţină la un anumit nivel. Creşterea concentraţiei în polimeri şi hidrocarburi acetilenice a soluţiei de acetat cupro-amoniacal provoacă spumarea acesteia în coloane, antrenarea soluţiei pe liniile de gaze şi scăderea eficacităţii procesului de separare a butadienei. Soluţia filtrată se adaugă peste restul de soluţie şi după răcire se recirculă la extracţie.

Din butadiena desorbită, se recuperează prin spălare cu apă amoniacul rezultat prin descompunerea complexului, iar butadiena se rectifică, preluîndu-se ca fracţiune laterală în stare lichidă.

Aplicarea procedeului de extracţie cu soluţie de acetat cupro-amoniacal este recomandabilă pentru fracţiuni cu un conţinut mic în butadienă (10—15%).

Unele proprietăţi fizice ale sistemului butadienă-amoniac-soluţie acetat cupro-amoniacal, necesare în efectuarea calculelor de separare sînt date în fig.I.101 şi I.102.

Separarea butadienei prin distilare extractivă cu N-metilpirolidonă. La concentraţii mari în butadienă, procedeele fizice de distilare extractivă sînt mai economice decît aplicarea chemosorbţiei cu soluţie de acetat cupro-amoniacal. De asemenea la conţinut mai mare în

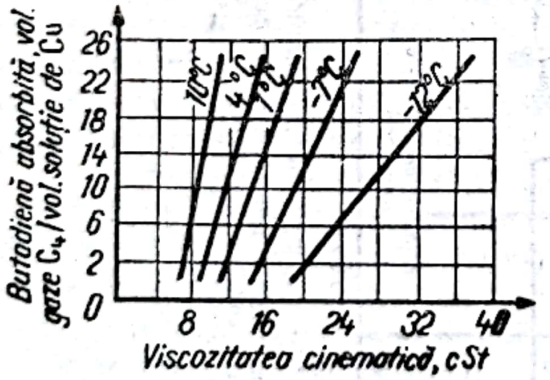


Fig. I.101. Variaţia viscozităţii soluţiei cupro-amoniacale de acetat de cupru în funcţie de concentraţia butadienei (la 1 at şi 25°C) şi de temperatură.

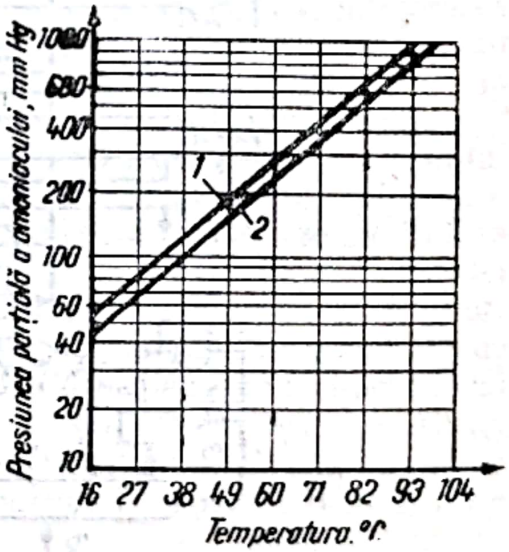


Fig. I.102. Variaţia presiunii parţiale a amoniacului din soluţie cupro-amoniacală de acetat de cupru în funcţie de temperatură;

1 — 3,2 mol Cu/l, 10,5 mol NH_3/l;
2 — 3,2 mol Cu/l, 11,0 mol NH_3/l.

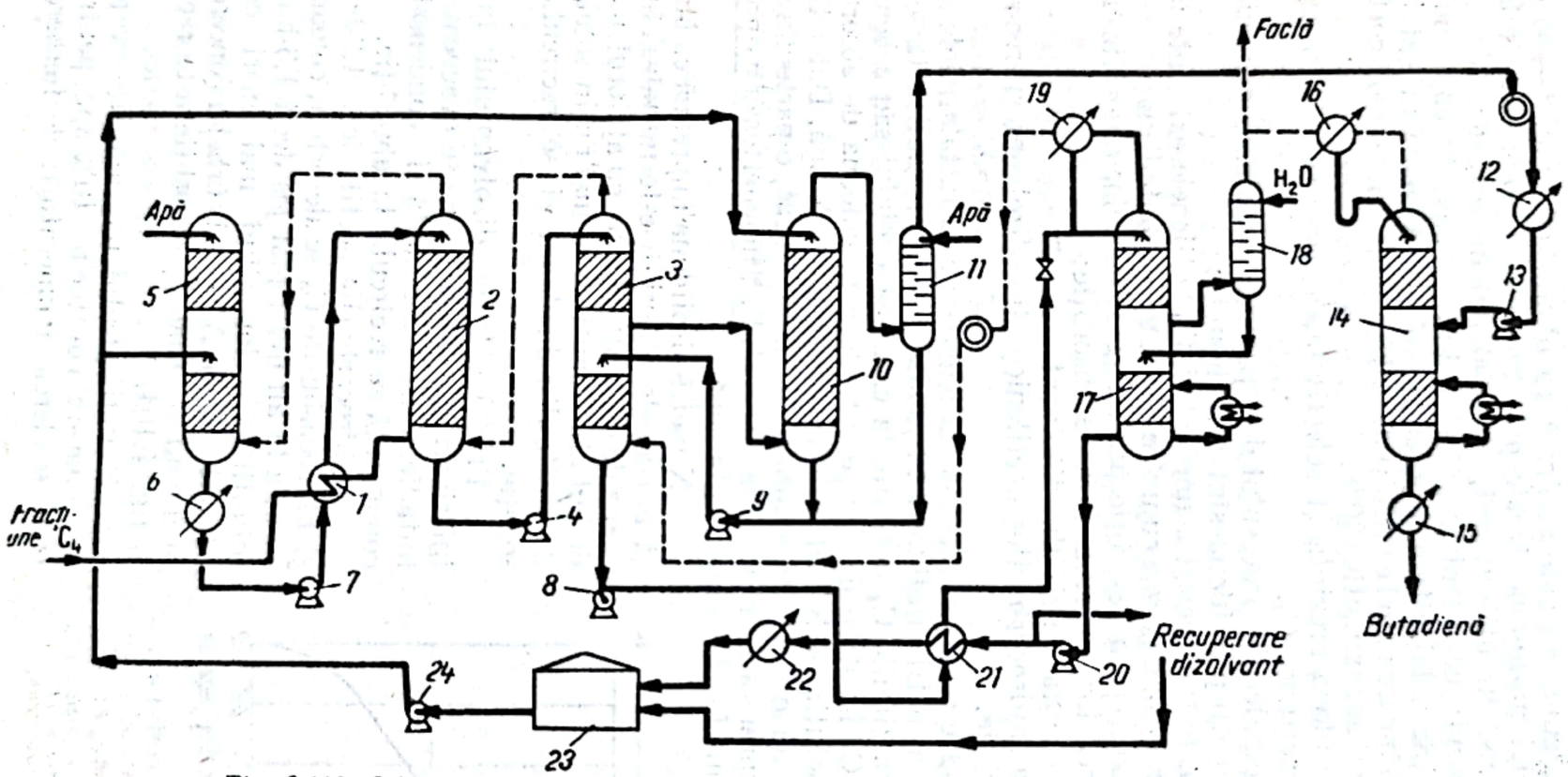


Fig. I.103. Schema tehnologică a instalației de separare a butadienei cu N-metil-pirolidonă:

1 — evaporator; *2* — coloană de absorbție (principală); *3* — coloană de spălare și de desorbție (principală); *4,7, 8, 9, 13, 20, 24* — pompe; *5* — coloană de spalare cu apă și de presaturare; *6, 12, 15, 16, 19, 21, 22* — schimbătoare de căldură; *10* — coloană de absorbție (secundară); *11, 18* — coloană de spălare cu apă; *14* — coloană pentru îndepărtarea propinei; *17* — coloană de desorbție (secundară); *23* — vas de depozitare.

Scanned with OKEN Scanner

acetilene și alene cum se poate întîlni în cazul cracării cu abur — se impune regenerarea soluției cupro-amoniacale prin îndepărtarea polimerilor formați.

În acest sens, în ultimii ani, s-a elaborat un procedeu de distilare extractivă, folosind ca dizolvant N-metil-pirolidona, în care butadiena are un coeficient de solubilitate Bunsen de 87,8 și 43,0 $m^3/m^3 \cdot at$ la 20 și respectiv 40°C. Adăugarea unei cantități de apă, 5—10%, micșorează coeficienții de solubilitate cu aproximativ 30%.

N-Metil-pirolidona prezintă și selectivitatea necesară pentru separarea butadienei din fracțiunea C_4.

Fazele principale ale procesului de separarea butadienei prin distilarea extractivă cu N-metil-pirolidonă sînt următoarele:

— absorbția butadienei și a unei părți din butilenele existente în dizolvant, rămînîd o fracțiune de gaz cu un conținut mic în butadienă;

— îndepărtarea prin desorbție parțială a butilenelor absorbite în dizolvant și recircularea lor la prima fază de absorbție;

— desorbția butadienei din dizolvant;

— desorbția hidrocarburilor acetilenice din dizolvant și recircularea acestuia la absorbție.

În fig. 103 este reprezentată schema tehnologică a instalației de separare a butadienei cu N-metil-pirolidonă în modul în care se aplică la separarea butadienei din fracțiunile C_4 obținute la cracarea țițeiului sau a benzinelor.

Fracțiunea C_4 în stare de gaz se introduce în coloana de absorbție, în contracurent cu soluția de N-metil-pirolidonă cu 5—10% apă. Datorită faptului că butilenele au o anumită solubilitate în dizolvant, o parte din acestea sînt absorbite împreună cu butadiena ,iar restul se îndepărtează ca produs de vîrf cu un conținut foarte mic în butadienă.

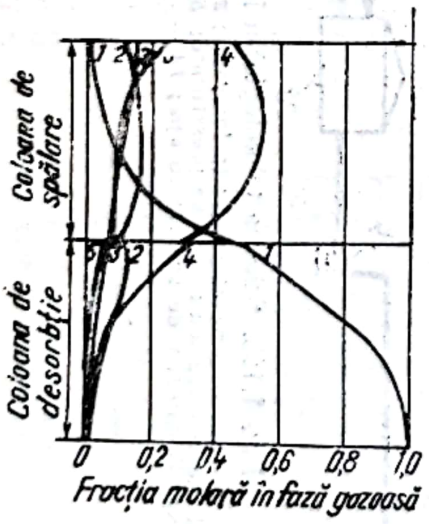


Fig. I.104. Aspectul curbelor concentrațiilor în coloanele de spălare și de desorbție:

1 — *1*, 3-butadienă; *2* — 2-*cis*-butilenă; *3* — 2-*trans*- butilenă; *4* — izobutilenă; *5* — 1-butilenă.

N-metil-pirolidona împreună cu butadiena și butilenele absorbite este introdusă într-o coloană de desorbție în care cu ajutorul unui flux de butadienă butilenele mai puțin solubile sînt desorbite din dizolvant și se recirculă la absorbție.

Prin încălzirea dizolvantului în partea inferioară a acestei coloane se evacuează lateral butadiena care este răcită și condensată; apa condensată se recirculă la absorbție.

Hidrocarburile acetilenice, 1,2-butadiena și hidrocarburile C_5 se desorb în coloana de desorbție la un nivel mai jos decît 1,3-butadiena, solubilitățile lor fiind mai mari decît ale 1,3-butadienei. Aspectul curbelor concentrațiilor în lungul coloanei de desorbție este reprezentat în fig. I.104.

N-Metil-pirolidona folosită în procesele de separare conține 5—10% apă, pentru a permite scăderea temperaturii de fierbere de la

baza coloanei de desorbție, eliminînd formarea polimerilor și mărind selectivitatea dizolvantului, pe seama micșorării numai în mică măsură a coeficientului de solubilitate Bunsen.

Pentru micșorarea pierderilor de dizolvant, toate fluxurile de gaze sînt spălate în contracurent cu apă, care pentru a nu se acumula se elimină sub formă de vapori împreună cu acetilenele.

Puritatea produselor principale (butadienă și butilene) pentru o anumită înălțime a coloanelor de separare depinde de cantitatea de dizolvant utilizată și de cantitatea de gaze recirculate.

Cantitatea de dizolvant influențează în primul rînd gradul de recuperare a butadienei, prin limitarea conținutului în butadienă al butilenelor, iar puritatea butadienei depinde mai ales de cantitatea de gaze de recirculare. Creșterea cantității de dizolvant și a cantității de gaze de recirculare duce bineînțeles la mărirea consumurilor de abur și de energie electrică și deci la mărirea costului de separare [43].

Puritatea butadienei obținute este cuprinsă între 99,5 și 99,9% pentru un grad de recuperare de 97—98%, ceea ce corespunde la un conținut de butadienă în butilene de 0,3—0,5%.

În tabela I. 87 sînt indicate compozițiile alimentării și a produselor obținute într-o instalație pilot de separare a butadienei dintr-o fracțiune obținută prin piroliza țițeiului.

Tabela I.87

Compoziția alimentării și a produselor obținute prin prelucrarea unei fracțiuni de hidrocarburi C_4 obținute într-o instalație de cracarea țițeiului

Denumirea	Alimentare % vol.	Butadienă % vol.	Butilene % vol.	Propilenă % vol.
Propan-propilenă	1,6	—	2,3	—
Propadienă	0,25	—	0,35	—
Propină	0,1	0,006	0,05	40—60
n+1-Butan	7,1	—	10,0	—
1+*i*-Butilenă	46,0	0,04	65,5	—
2-Butilenă	15,0	0,14	21,4	urme
1,3-Butadienă	29,7	99,8	0,4	10—60
1,2-Butadienă	0,08	0,005	—	—
1-Butină	0,05	—	—	—
2-Butină	0,005	—	—	—
Vinil-acetilenă	0,07	—	—	—
Diacetilenă	urme	—	—	—
C_5	0,11	—	—	—

În cazul prelucrării fracțiunilor C_4 cu un conținut mare în acetilene și alene, este necesar ca după coloana de desorbție fluxul de butadienă să fie trecut printr-un absorber secundar în contracurent cu o cantitate mică de dizolvant.

Concentrația în acetilene poate fi astfel micșorată sub 50 p.p.m. concentrația butadienei putînd fi reglată cu ajutorul cantității de dizolvant și a înălțimii coloanei.

O problemă destul de dificilă o constituie îndepărtarea hidrocarburilor C_3. Propadiena, datorită valorii coeficientului său Bunsen (18,4 la 40°C) este îndepărtată complet cu butilenele. Propina însă are un coeficient Bunsen numai cu puţin mai mare decît cel al 1,3-butadienei şi aproximativ jumătate din cantitatea totală de propină din alimentare rămîne în butadienă, restul fiind îndepărtată împreună cu acetilenele superioare. Separarea de butadienă este totuşi posibilă deoarece temperaturile de fierbere sînt suficient de distanţate (propina — 23,25°C faţă de —4,41°C butadiena) şi este necesară numai o coloană suplimentară de desorbţie pentru îndepărtarea propinei.

În acest fel se poate asigura obţinerea unei butadiene cu un conţinut foarte mic în acetilene şi alene, corespunzătoare pentru polimerizarea stereospecifică.

Procedeul de distilare extractivă cu N-metil-pirolidonă poate fi aplicat bineînţeles şi pentru separarea fracţiunilor butan-butilene şi butilene-butadienă obţinute la dehidrogenarea în trepte a butanului la butadienă, avantajele constînd în folosirea aceluiaşi dizolvant pentru cele două procese de separare, butan de butilene şi butadienă de butilene.

Distilarea extractivă cu furfurol. Din fracţiunea butilene-butadienă se poate separa butadiena şi prin distilare extractivă cu furfurol (fig. I.105).

Fracţiunea C_4 (butilene-butadienă) este supusă unei rectificări într-o coloană cu 100 talere obţinîndu-se ca produs de vîrf o fracţiune butadienă-1-butilenă care mai conţine cantităţi mici de izobutan, izobutilenă, *n*-butan. În afară de aceşti compuşi, produsul mai conţine 2-*trans*-butilenă şi hidrocarburi acetilenice cu patru atomi de carbon.

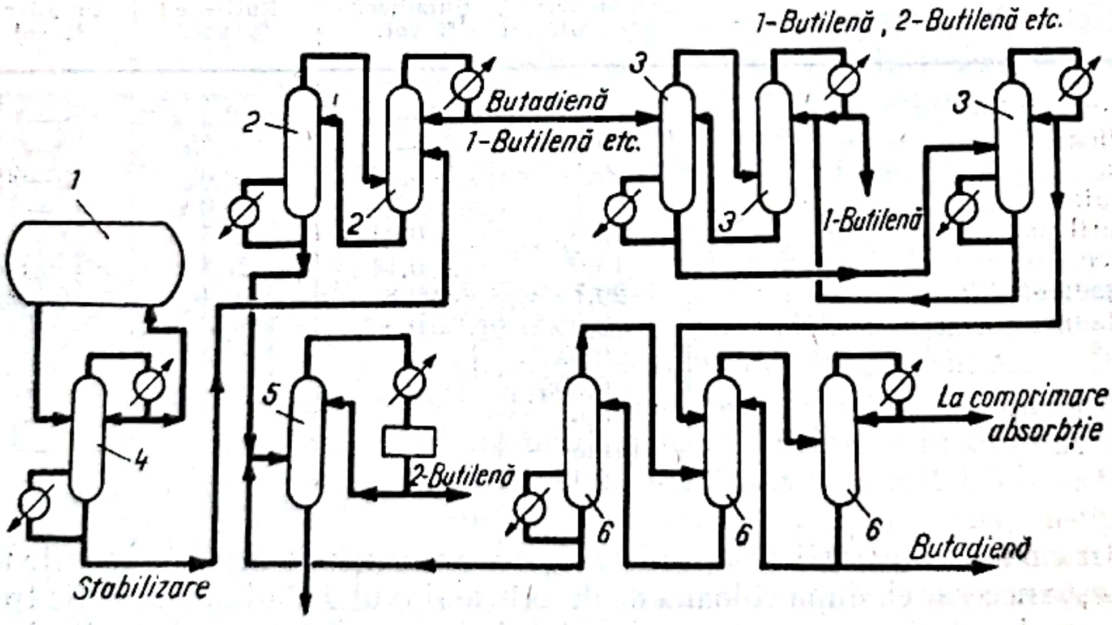


Fig. I.105. Schema tehnologică a instalaţiei de separare a butadienei din produsele de dehidrogenare a *n*-butilenelor prin distilare extractivă cu furfurol:

1 — vas de absorbţie; *2* — coloane de rectificare (100 talere); *3* — coloane de distilare extractivă (100 talere); *4* — coloană de depropanizare; *5* — coloană de depentanizare; *6* — coloane de rectificare a butadienei.

Produsul de bază al coloanei conţine 2-butilenă (*cis* şi *trans*), o cantitate mică de *n*-butan şi omologi ai acetilenei.

Produsul de vîrf — concentratul butadienic — este supus separării ulterioare prin distilare extractivă. La vîrful coloanei de distilare extractivă cu 100 talere, se separă 1-butilena, *n*-butanul, 1-butanul şi o cantitate mică de 2-butilene, iar butadiena şi restul din 2-butilenă părăsesc coloana împreună cu dizolvantul, ca produs de bază. În tabela I. 88 sînt indicate rezultatele obţinute [44].

Tabela I.88

Rezultatele obţinute prin distilare extractivă cu furfurol a amestecului de butilene şi butadienă (produsul dehidrogenării *n*-butilenelor)

Hidrocarburi	Conţinutul în produs de vîrf, % mol.			
	Coloana de rectificare (100 talere)	Coloana de distilare-extractivă	Coloana de desorbţie (îndepărtarea hidrocarburilor din furfurol)	Coloana de rectificare a *n*-butilenei (120 talere)
Izobutan	5,8	8,2	—	—
Izobutilenă	6,8	9,8	—	0,07
1-butilenă	29,7	42,8	—	6,11
Butadienă	26,2	1,2	93,8	98,71
n-Butan	15,2	21,6	—	0,06
2-*trans*-butilene	13,0	14,6	9,2	0,87
2-*cis*-butilenă	8,3	1,7	7,0	0,11
Dietilene	nedeterminat	nedeterminat	nedeterminat	0,06

Raportul dizolvant (furfurol): amestec hidrocarburi variază în funcţie de conţinutul în butadienă al amestecului de hidrocarburi, pentru 25% butadienă fiind de 12 : 1, iar pentru 50%, de 6 : 1.

În furfurol se absorb, după cum s-a menţionat şi hidrocarburile acetilenice cu patru atomi de carbon care se regăsesc în produsul de vîrf al coloanei de desorbţie. Prezenţa acestora se datoreşte azeotropilor 2-butilene cu una sau mai multe dintre hidrocarburile acetilenice, cu temperaturi de fierbere inferioare temperaturii de fierbere a 2-butilenei.

După desorbţie butadiena brută se supune rectificării finale într-o coloană cu 120 talere şi se obţine ca produs de vîrf butadiena suficient de pură (v. tabela I.104).

Prin rectificarea butadienei brute pe coloane cu 150 de talere se poate obţine o puritate de 99,7%, numărul de talere permiţînd separarea aproape completă a 2-*trans*-butilenei care reprezintă 75% din totalul impurităţilor.

Produsele de bază ale coloanelor de distilare extractivă şi de rectificare a butadienei se supun unei noi rectificări pentru separarea hidrocarburilor C_5; produsul de vîrf al coloanei respective împreună cu produsul de vîrf al coloanei de distilare extractivă se recirculă la dehidrogenarea butenelor. Pentru micşorarea conţinutului în *n*-butan, care este nedorit în procesul de dehidrogenare, o parte din amestec este supusă separării butan-butilene prin distilare extractivă, butanul recirculîndu-se la prima treaptă de dehidrogenare.

Purificarea butadienei de acetilenă. Acetilenele C_4, din care 50—70% vinil-acetilenă, apar în fluxurile de butadienă, care provin fie de la piroliza hidrocarburilor lichide (cu producere concomitentă de etilenă și propilenă) în concentrații de 1 000 — 5 000 p.p.m., fie de la dehidrogenarea butilenelor, în concentrație de 1 500—2 500 p.p.m.

Îndepărtarea acetilenelor se realizează prin hidrogenarea în fază lichidă, folosindu-se un catalizator de metal nobil pe suport, în reactoare verticale. Se lucrează la 10—20°C, la o încărcare de 20 kg C_4/l · catalizator · h și la 2,5—7 at. Selectivitatea și adîncimea hidrogenării se realizează prin cantitatea de hidrogen.

Produsele de reacție trec într-un separator din care se elimină o cantitate mică de gaz, care nu se recirculă ci cel mult se recuperează hidrocarburile C_4.

Gazul de hidrogenare are minimum 50% H_2, fără H_2S și CO, a căror existență este posibilă dacă gazul provine de la piroliză. Catalizatorul are viață lungă, este regenerabil prin trecere de gaze cu oxigen la 400—500°C [45] și nu duce la formare de polimeri pe suprafața sa.

Materialul supus prelucrării trebuie desulfurat; condițiile de reacție sînt specifice pentru acetilenele C_4; dacă trebuie hidrogenate acetilene C_3, procesul pierde din selectivitate prin hidrogenare mai adîncă de butadienă; este recomandabilă deci o separare prealabilă a hidrocarburilor C_3 ca și a celor C_5 (tabela I.89).

Tabela I.89

Indepărtarea acetilenei dintr-un flux C_4 prin hidrogenare la rece

Componentele	Alimentare % mol.	Efluent % mol.
Propan	0,01	0,01
Propilenă	0,01	0,01
n-Butan	4,20	4,27
Izobutan	0,68	0,67
1-*n*-Butilenă	22	23,48
2-*n*-Butilenă	11,45	11,85
Izobutilenă	26,71	26,75
1,3-Acetilene	33,60	32,44
1,2-Acetilene	0,20	0,15
C_{5+}	0,46	0,42
Propadienă	20 p.p.m.	20 p.p.m.
Metil-acetilenă	20 p.p.m.	20 p.p.m.
Vinil-acetilenă	2 000 p.p.m.	40 p.p.m.
Etil-acetilenă	800 p.p.m.	130 p.p.m.

Butilenele nu se hidrogenează în aceste condiții.

* * *

Multiplele surse de materii prime, procedee de dehidrogenare și procedee de separare permit alcătuirea schemei tehnologice de ansamblu a producției de butadiene în diferite variante. În continuare se indică rezolvările apreciate astăzi ca fiind mai economice.

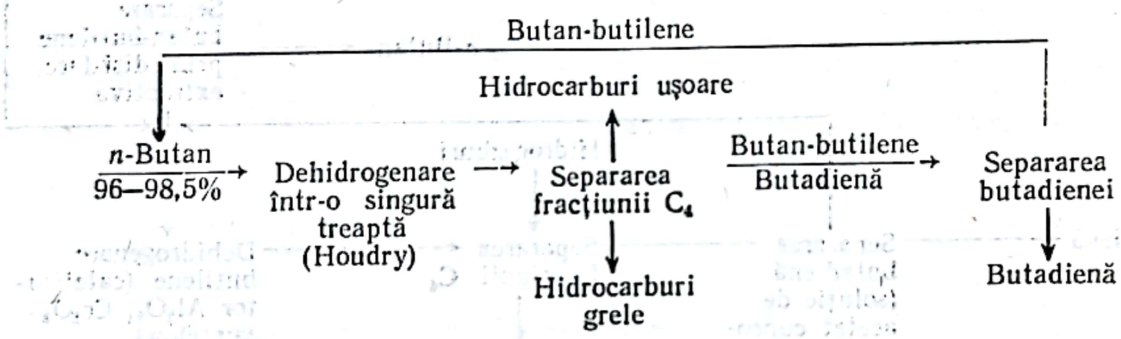
După cum s-a subliniat anterior, pentru obținerea butadienei se poate porni de la următoarele materii prime:

— fracțiuni *n*-butan cu un conținut cît mai mic în izobutan (0,5—1,0%);

— fracțiuni butan—*n*-butilene, care de obicei conțin 5—10% izobutilenă; conținutul acesteia poate fi redus prin rectificare, pierzîndu-se însă și parte din 1-butilenă;

— fracțiuni butilene-butadienă obținute în procesele de piroliză a benzinelor sau a țiței ului; cantitativ, aceste fracțiuni sînt limitate de capacitatea instalațiilor de piroliză și de posibilitățile de utilizare a produselor principale — etilenă și propilenă.

În cazul în care se pornește de la butan, cea mai simplă cale de obținere a butadienei o constituie aplicarea procedeului într-o singură treaptă. După dehidrogenare și separarea hidrocarburilor ușoare și grele din produsele de reacție, pentru separarea butadienei se poate aplica procedeul de chemosorbție cu soluție de acetat cupro-amoniacal sau distilare extractivă (cu furfurol, acetonitril), conform schemei.



Dacă se dispune de cantități mari de fracțiune butan-butilene la un preț apropiat de cel al butanului se recurge la o singură dehidrogenare (treapta II; butilene → butadienă), conform schemei de la pag. 184.

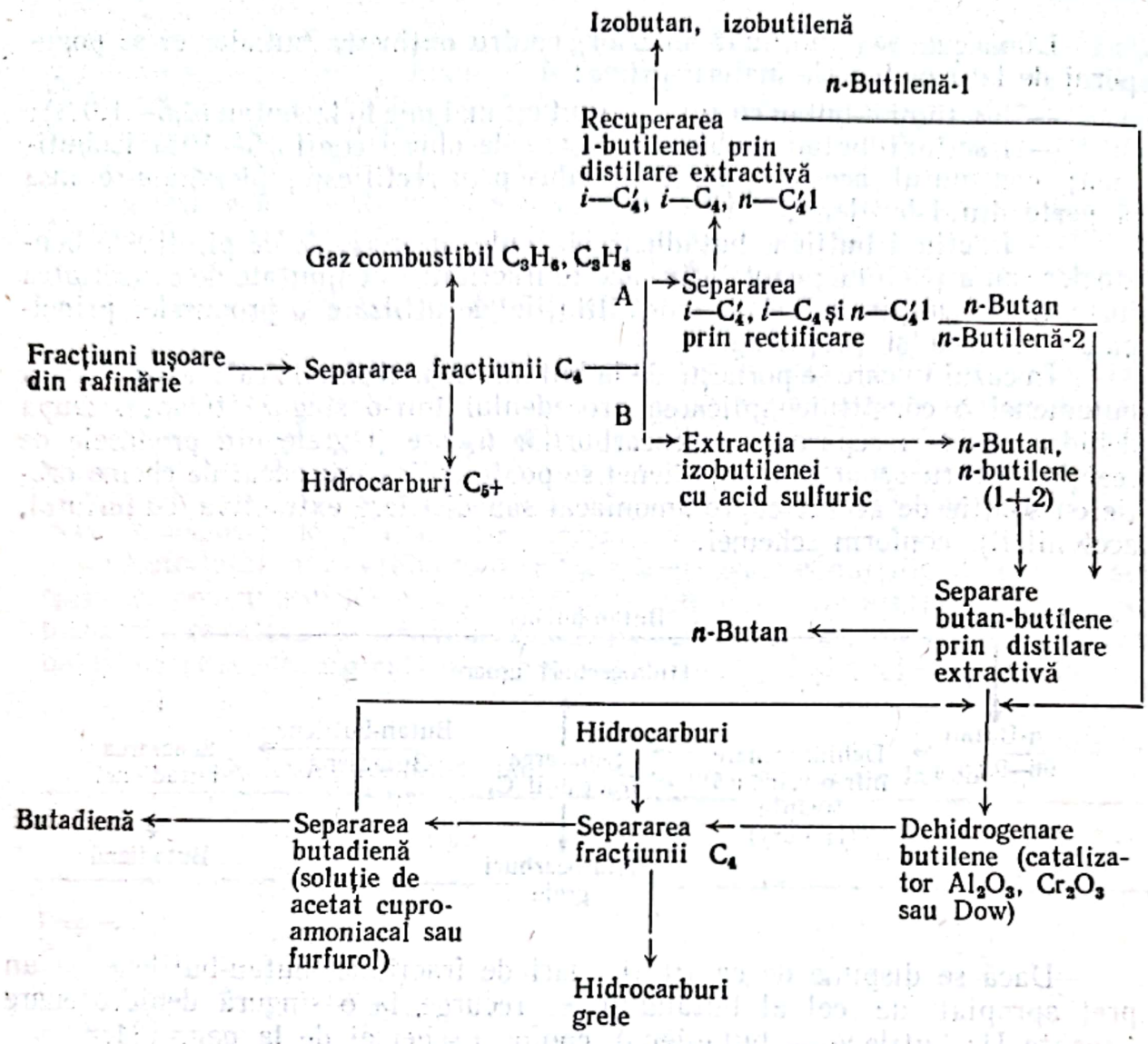
Această schemă presupune separarea fracțiunii C_4 din gazele de rafinărie și îndepărtarea izobutilenei fie prin extracție cu acid sulfuric fie (împreună cu izobutanul și 1-butilena) prin rectificare.

Această ultimă soluție aduce după sine pierderea potențialului de 1-butilenă, care nu se poate recupera decît prin aplicarea unei distilări extractive suplimentare cu acetonă sau furfurol.

Următoarea fază o constituie separarea butan-butilenelor prin distilare extractivă cu acetonă, furfurol, acetonitril, butilenele concentrate fiind supuse apoi dehidrogenării.

Din produsele reacției de dehidrogenare (după separarea hidrocarburilor ușoare și grele) se separă la sfîrșit butadiena prin chemosorbție sau distilare extractivă, cu dizolvanții indicați.

Schema de principiu în cazul folosirii de materii prime atît a butanului cît și a fracțiunii butan-butilene (dehidrogenare în două trepte) este următoarea (v. pag. 185):



Produsele reacţiei de dehidrogenare a butanului într-o treaptă se separă într-un flux de butilene-butadienă şi unul de butan care se recirculă la dehidrogenare butan.

Din fracţiunea butilene-butadienă se separă de exemplu prin distilare extractivă cu N-metil-pirolidonă sau acetonitril butadiena, hidrocarburile acetilenice şi *n*- şi izobutilenele. Izobutilena se poate îndepărta prin extracţie cu acid sulfuric, *n*-butilenele fiind recirculate la dehidrogenare.

e. Condiţii de calitate

Condiţiile de calitate pentru butadienă impuse de procesul de copolimerizare în emulsie cu stiren sau cu α-metil-stiren sînt date în tabela I. 90 [24].

Aplicarea oricăruia dintre procedeele descrise (distilare extractivă cu furfurol, acetonitril, N-metil-pirolidonă şi chemosorbţie cu soluţii de acetat cupro-

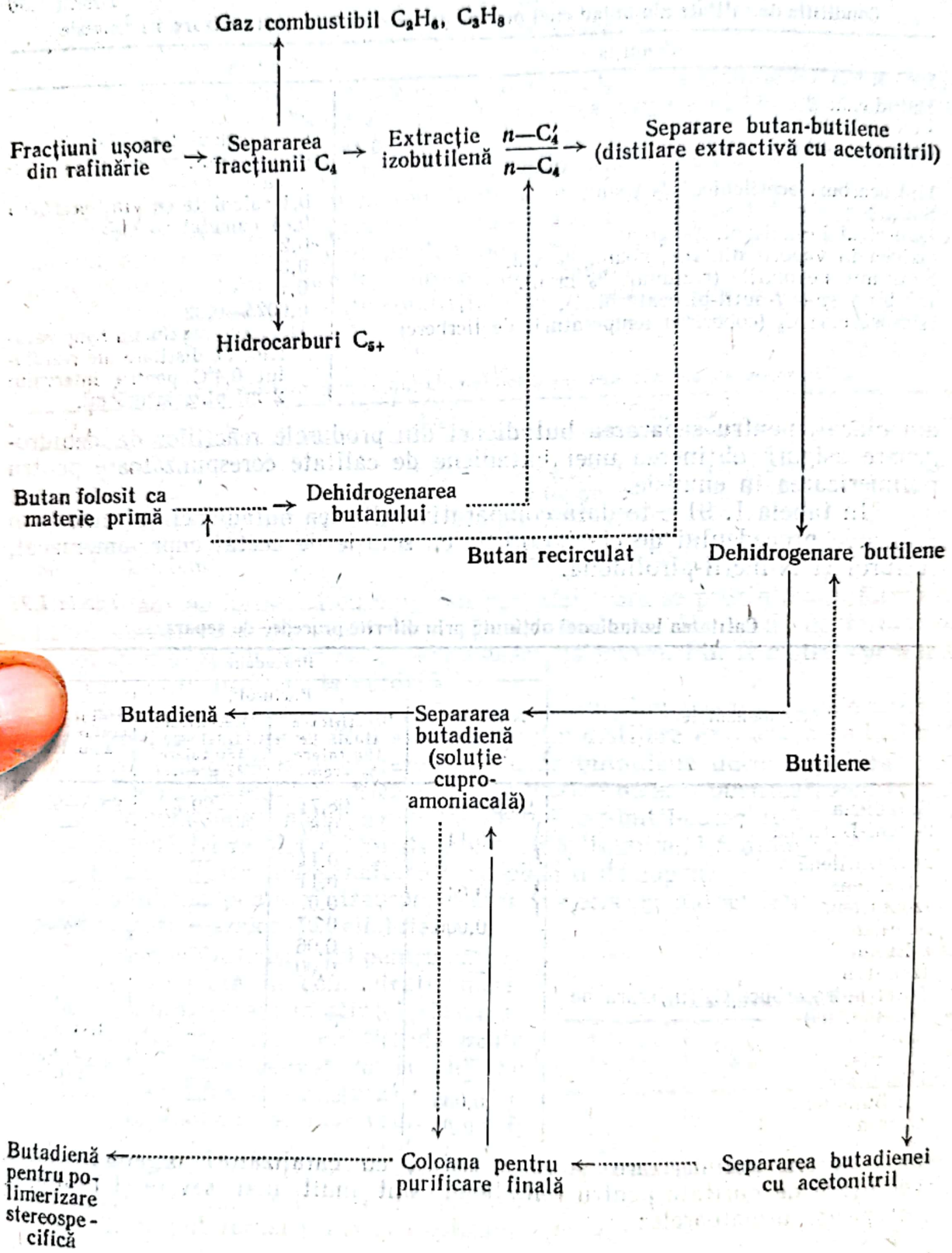

Gaz combustibil C_2H_6, C_3H_8
Fracţiuni uşoare din rafinărie
Separarea fracţiunii C_4
Extracţie izobutilenă
$\frac{n-C_4'}{n-C_4}$
Separare butan-butilene (distilare extractivă cu acetonitril)
Hidrocarburi C_{5+}
Butan folosit ca materie primă
Dehidrogenarea butanului
Butan recirculat
Dehidrogenare butilene
Butadienă
Separarea butadienă (soluţie cupro-amoniacală)
Butilene
Butadienă pentru polimerizare stereospecifică
Coloana pentru purificare finală
Separarea butadienei cu acetonitril

Tabela I.90

Condițiile de calitate ale butadienei pentru procesele de copolimerizare în emulsie

Condiția	Valoarea
Butadienă, %	98
Peroxizi, %	0,001 calculat ca H_2O_2
Compuși carboxilici, %	0,01 calculat ca anhidridă acetică
Hidrocarburi acetilenice, % greut.	0,1 calculate ca vinil-acetilenă
Sulf, %	0,01 calculat ca H_2S
Dimeri ai butadienei, % greut.	0,2
Oxigen în vaporii din rezervoare, % vol.	0,3
Substanțe nevolatile (reziduu), % greut.	0,1
Inhibitor (*p-terț*-butil-pirocatechină), %	0,0025—0,02
Hidrocarburi C_5 (coborîrea temperaturii de fierbere)	Diferența maximă a temperaturilor de distilare ale reziduului 0,4°C pentru intervalul 2 ml pînă la 0,5 ml.

amoniacal) pentru separarea butadienei din produsele reacțiilor de dehidrogenare asigură obținerea unei butadiene de calitate corespunzătoare pentru polimerizarea în emulsie.

În tabela I. 91 este dată comparativ calitatea butadienei obținută prin aplicarea procedeului de chemosorbție cu soluție de acetat cupro-amoniacal, furfurol și N-metil-pirolidonă.

Tabela I.91

Calitatea butadienei obținută prin diferite procedee de separare

Componentele	Procedeul			
	N-Metil-pirolidonă % vol.	Furfurol		Soluție de acetat cupro-amoniacal
		Rectificare finală pe 120 talere % greut.	Rectificare finală pe 150 talere % greut.	
Butadienă	99,5—99,8	98,71	99,7	98,5—99,6
2-*trans*-Butilenă	} 0,14	0,87	—	—
2-*cis*-Butilenă		0,11	—	—
1-Butilenă	} 0,04	0,11	—	—
Izobutilenă		0,07	—	—
Acetilene	0,006	0,07	—	903
n-Butan	—	0,06	—	—
Izobutan	—	0,00	—	—
Total hidrocarburi C_4 (în afară de butadienă)	—	—	—	0,9
Sulf	—	—	—	100 p.p.m.
Amoniac	—	—	—	10 p.p.m.
Umiditate	—	—	—	urme
1,2-Butadienă	0,005	—	—	—
Oxigen	5 p.p.m.	—	—	—

Pentru polimerizare stereospecifică, cu catalizatori organo-metalici, condițiile de puritate pentru butadienă sînt mult mai severe și limitează în special următoarele:

— conţinutul în hidrocarburi acetilenice;
— conţinutul în oxigen şi compuşi cu oxigen;
— umiditatea.

Conţinutul în hidrocarburi acetilenice şi alene nu trebuie să depăşească 50 p.p.m. fiecare [46, 49]. În special prezenţa vinil-acetilenei influenţează sensibil polimerizarea stereospecifică.

Conţinutul în apă pentru polimerizarea stereospecifică este limitată la 10 p.p.m., iar conţinutul în oxigen, la maximum 5 p.p.m.

Butadiena obţinută prin concentrare cu soluţie de acetat cupro-amoniacal nu este corespunzătoare pentru polimerizarea stereospecifică [46—49], datorită conţinutului mare în hidrocarburi acetilenice.

În tabela I.92 sînt date condiţiile de puritate impuse butadienei pentru polimerizarea stereospecifică.

Tabela I.92

Condiţiile de calitate impuse butadienei pentru polimerizarea stereospecifică

Condiţia	Valoarea	Condiţia	Valoarea
Butadienă, % min.	99	Dimeri ai butadienei, p.p.m.	2 000
Peroxizi, p.p.m.	2	1,2-Butadienă, p.p.m. max.	500
Acetilene (ca vinil-acetilenă), p.p.m.	50—75	Inhibitor, p.p.m.	100
Compuşi carbonilici (acetonă), p.p.m.	10—20	2-Butilenă, p.p.m.	100
Sulf (H_2S), p.p.m.	5—10	Reziduu nevolatil, p.p.m.	200

Butadiena formează cu oxigenul peroxizi, care se prezintă sub formă de lichid vîscos, cu solubilitate parţială în butadienă. Peroxizii de butadienă se pot aprinde spontan în aer şi explodează la lovire. Pot fi distruşi prin spălare cu soluţii alcaline, la cald [50].

S-a constatat că butadiena purificată cu soluţii cupro-amoniacale este mai susceptibilă la oxidare decît cea provenită din distilare extractivă cu furfurol.

Prezenţa oxigenului în rezervoarele de butadienă duce la polimerizare (tabela I.93); de aceea se practică stocare sub pernă de azot purificat. Pentru conservare se pot adăuga inhibitori, de exemplu 4-*terţ*-butil-catechină (200 p.p.m.), hidrochinonă, tricresol, fenil-β-naftilamină, diaril-amine, 1,8-diamino-naftalină.

Foarte eficace sînt şi naftenatul şi oleatul de cupru.

Butadiena poate fi transportată în cisterne şi autocisterne în condiţii asemănătoare gazelor lichefiabile.

Butadiena este iritantă pentru ochi şi mucoase; inhalată în concentraţii mari, poate duce la pierderea cunoştinţei şi la moarte. Contactul cu butadiena lichidă poate provoca răni din cauza evaporării rapide. Se admit în aer 1 000 p.p.m. (2 210 mg/m³).

În contact cu flacăra, cu surse de căldură sau cu agenţi puternici de oxidare prezintă pericol de incendiu, pericolul de explozie fiind moderat, dar în contact cu aerul se pot forma peroxizi explozivi.

Tabela I.93

Polimerizarea butadienei

Temperatura °C	O_2 activ p.p.m.	Produse polimerizate %/h
30	1	0,0007
30	13	0,0008
30	330	0,0056
60	1	0,0160
60	13	0,0700
82,2	1	0,1500

Consumurile specifice la producerea butadienei (dehidrogenare de butan într-o singură treaptă, capacitate 36 300 t/an butadienă) sînt următoarele:

	Consumat	Produs		Consumat	Produs
Energie electrică, kW			— în instalaţie	48,0	35,3
13 800	15 350	—	— în secţii auxiliare	—	12,7
2 300	1 355	—	Total	48,0	48,0
440	1 320	—	b) 5,25 at		
Total	18 025	—	— în instalaţie de la turbine	—	39,0
			— tehnologic în instalaţie	39,0	—
Apă de răcire, m³/h	—	—	Total	39,0	39,0
— în recirculaţie	9 100	—	Apă epurată pentru cazan l/s	4,0	1,7
— alimentare	136	—	— consum efectiv	2,3	—
Abur, t/h	—	—	Combustibil 10^6 kcal/h	82	43
a) 31,5 at			— consum efectiv	39	—

f. Constante fizice

Unele constante fizice ale butadienei sînt date în tabela I.94.

Tabela I.94

Constantele fizice ale butadienei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	54,088
Temperatura de topire, °C	—108,915
Temperatura de fierbere, °C	—4,41
Temperatura critică, °C	161,8
Presiunea critică, at	42,6
Densitatea critică, g/cm³	0,245
Volumul specific la 0°C şi 760 mmHg, m³/kg	0,4149
Volumul molecular la 0°C şi 760 mmHg, l/mol	22,4
Greutatea specifică la 0°C 760 mmHg, kgf/m³	2,41
Indicele de refracţie, n_D^{-6}	1,422
Refracţia moleculară:	
observată	21,10
calculată	19,74
Greutatea specifică a vaporilor, gf/l	2,4787
Coeficientul de dilataţie	0,00184
Căldura de vaporizare la temperatura de fierbere, cal/g	99,8
Căldura de topire, cal/g	35,283
Căldura de polimerizare, kcal/mol	17,4
Căldura de copolimerizare, kcal/mol	17,1—17,7
Căldura de hidrogenare la butilene, kcal/mol	56,56
Căldura specifică a lichidelor la 25°C, cal/g·grd.	0,157
Căldura de combustie:	
cal/g	11 158
kcal/mol	607,04
Limitele de explozie în aer, % vol.	1,1—12,5
Solubilitatea în apă, g/100 g	0,13

În fig. I. 106 şi I. 107 sînt reprezentate presiunile de vapori între —150 şi +50°C şi —20 şi +171°C. În fig. I. 108 —I.112 sînt reprezentate căldurile de vaporizare, capacitatea calorică a lichidului şi vaporilor, densitatea şi viscozitatea lichidului, viscozitatea vaporilor şi tensiunea superficială a lichidului [51].

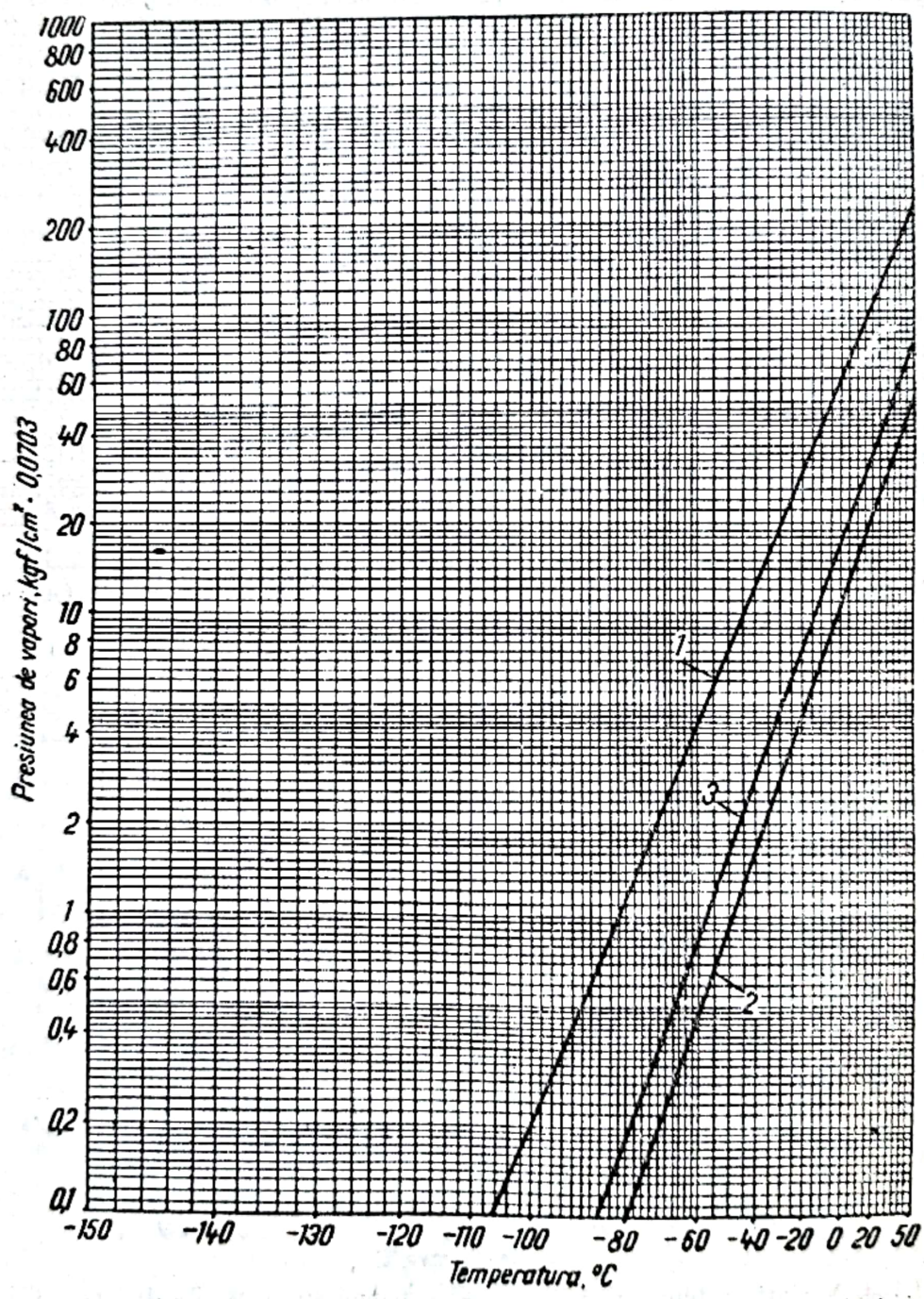


Fig. I.106. Variaţia presiunii de vapori între —150 şi +50°C în funcţie de temperatură: *1* — propadienă; *2* — 1,2-butadienă; *3* — 1,3-butadienă.

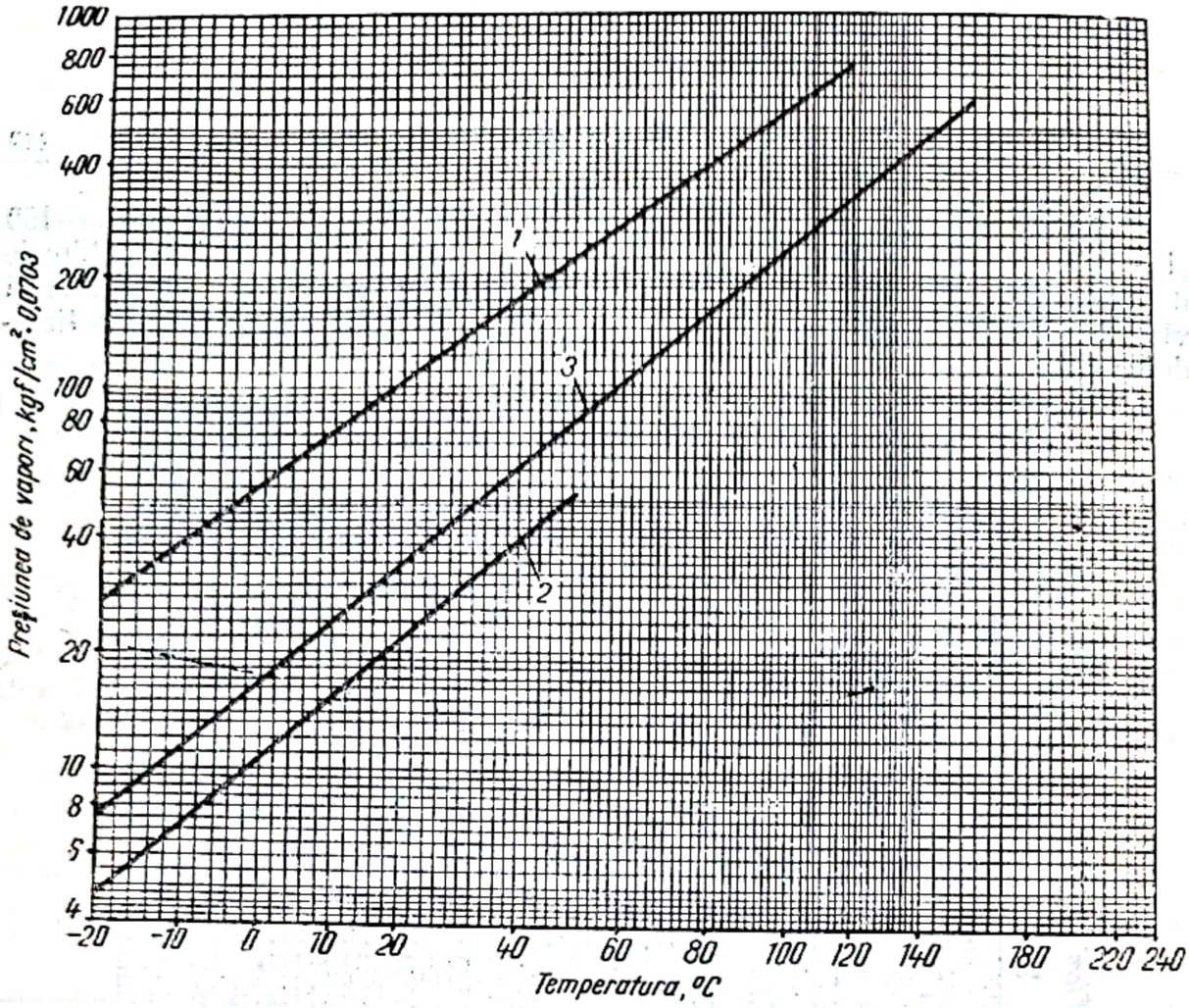


Fig. I.107. Variaţia presiunii de vapori între —20 şi +171°C în funcţie de temperatură:
1 — propadienă; *2* — 1,2-butadienă; *3* — *1,3*-butadienă.

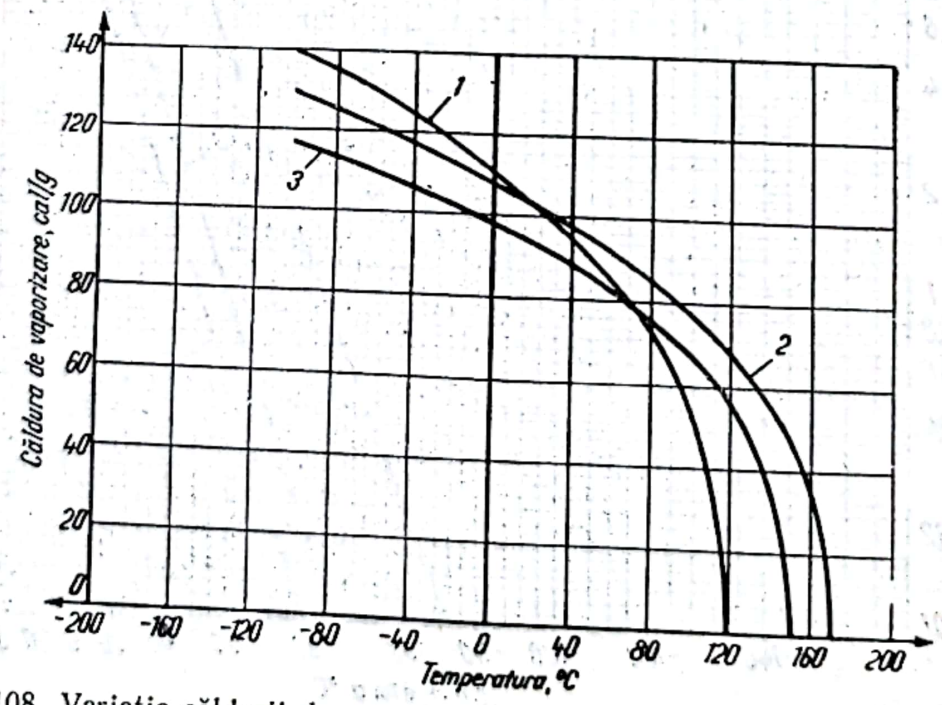
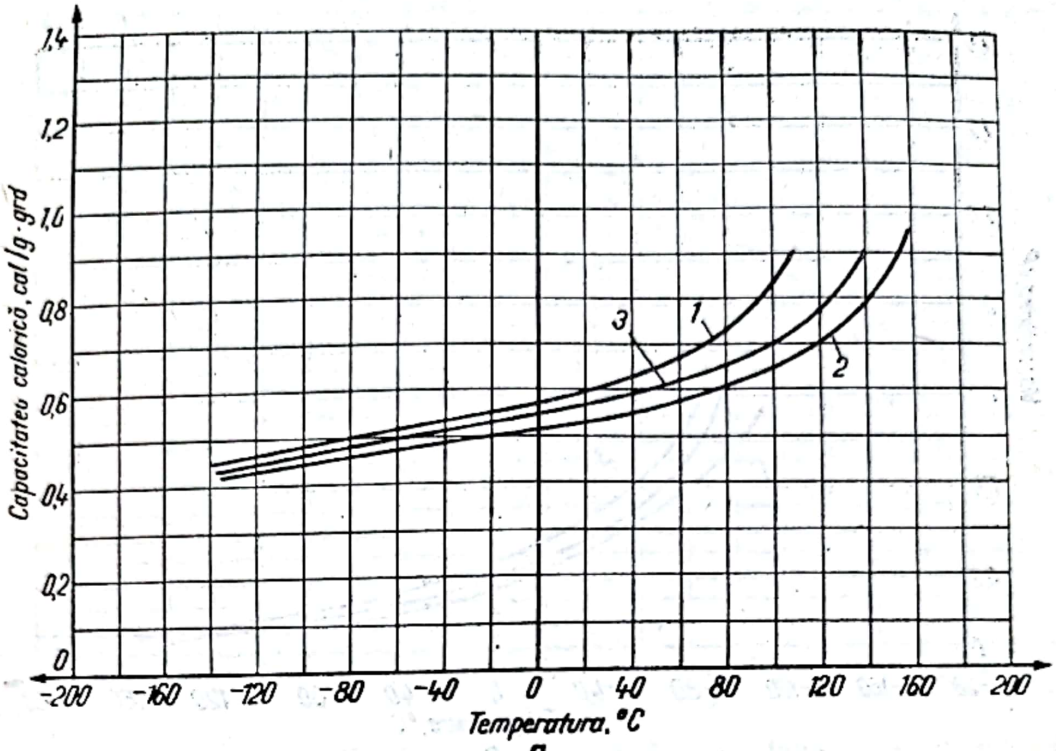
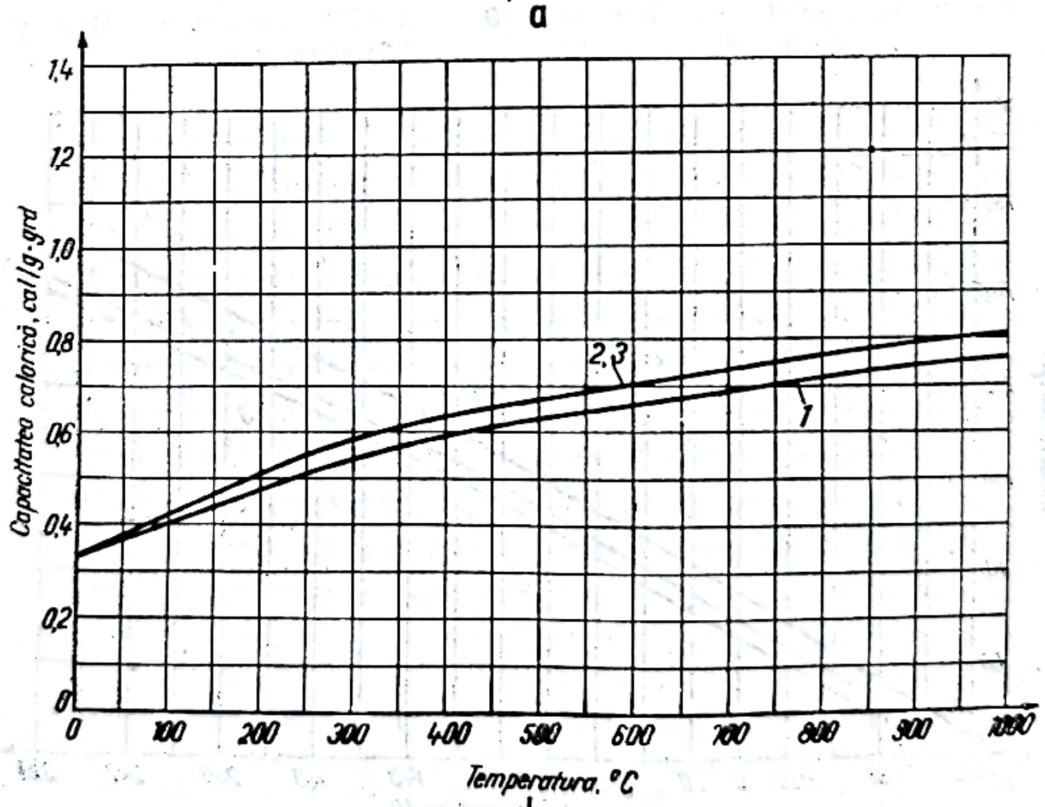


Fig. I.108. Variaţia căldurii de vaporizare cu temperatura între —100 şi +171°C;
1 — propadienă; *2* — *1,2*-butadienă; *3* — *1,3*-butadienă



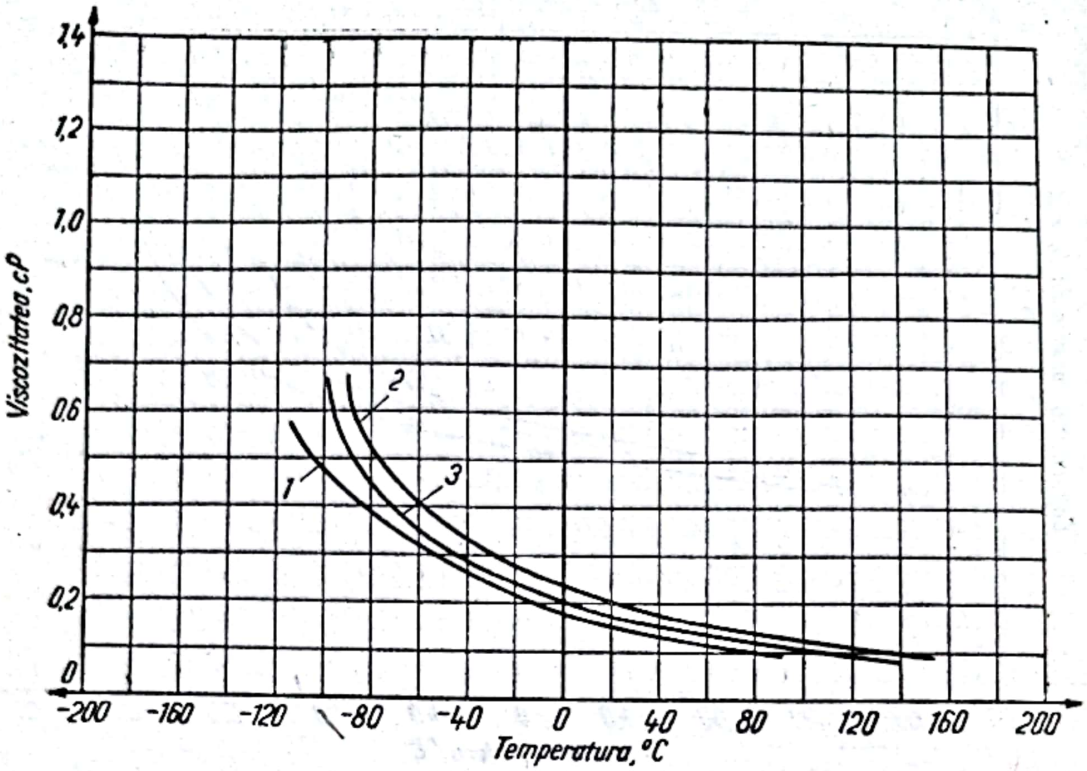
a



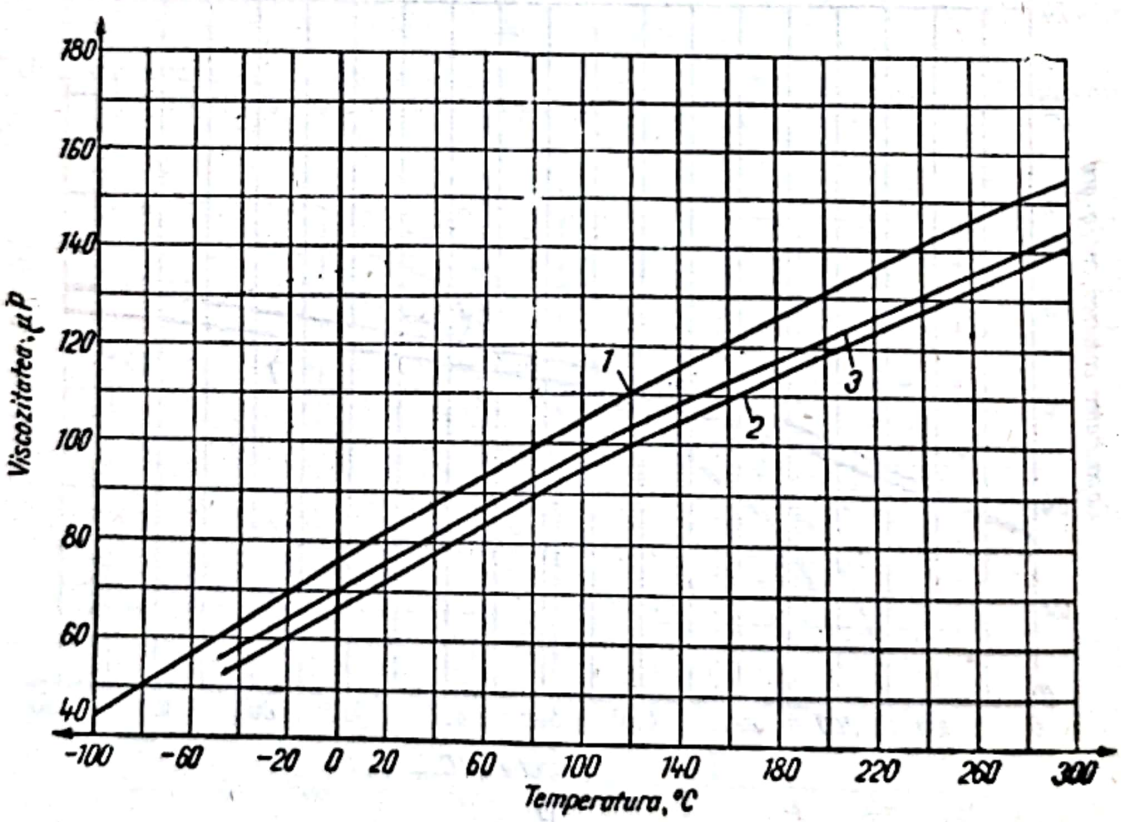
b

Fig. I.109. Variaţia capacităţii calorice în funcţie de temperatură:
a — a lichidului între −140 şi +160°C; *b* — a vaporilor între 0 şi 1°C; *1* — propadienă; *2* — 1,2-butadienă; *3* — 1,3-butadienă.

Scanned with OKEN Scanner



a



b

Fig. I.110. Variaţia viscozităţii în funcţie de temperatură:
a — a lichidului între 100 şi 160°C; *b* — a vaporilor între —50 şi 300°C;
1 — propadienă; *2* — 1,2-butadienă; *3* — 1,3-butadienă.

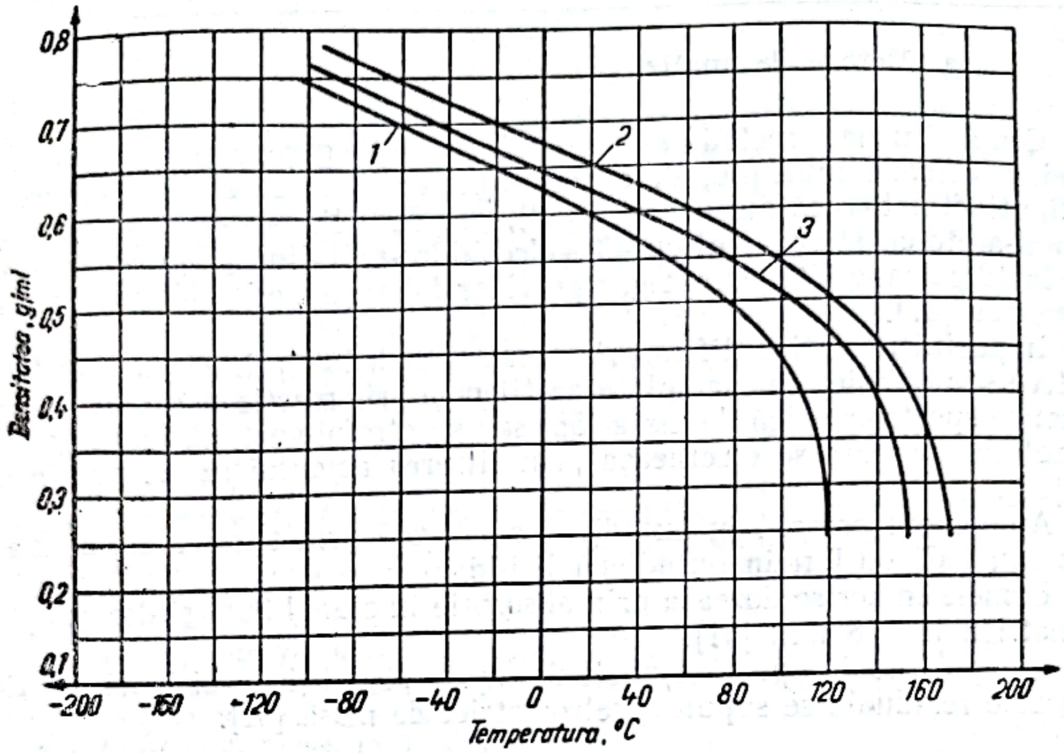


Fig. I.111. Variaţia densităţii între —100 şi +170°C în funcţie de temperatură:
1 — propadienă; *2* — 1,2-butadienă; *3* — 1,3-butadienă.

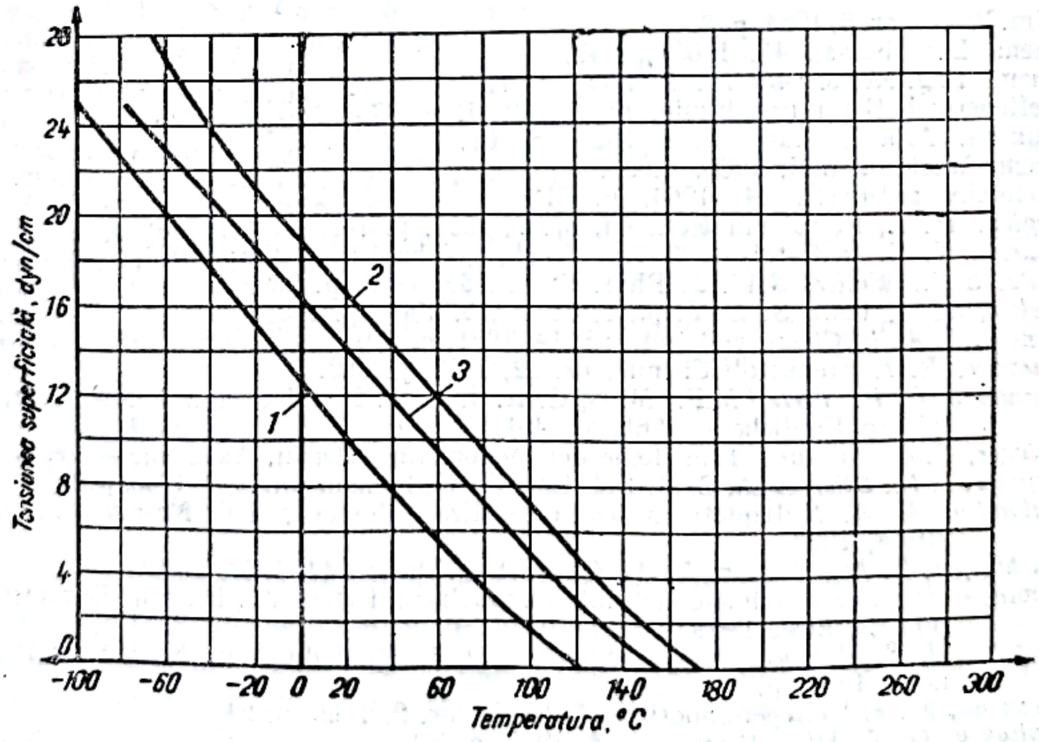


Fig. I.112. Variaţia tensiunii superficiale între —100 şi +170°C în funcţie de temperatură:
1 — propadienă; *2* — 1,2 butadienă; *3* — 1,3 butadienă.

Scanned with OKEN Scanner

g. Metode de analiză

Cea mai uzuală metodă este cromatografia de gaze, care se efectuează de obicei în coloane multiple, de exemplu gel de silice cu KOH 1%, diatomit cu dibutil-ftalat — cărbune activ [52], gel de silice — sterchamol cu 40% acetonil-acetonă, sterchamol cu 40% decahidro-naftalină [53] sau sisteme cu pînă la 12 coloane [53]. Drept gaz purtător folosește heliul [55, 56], eventual hidrogenul [57].

Impurităţile se identifică prin concentrarea lor (prin cromatografie preparativă sau chimic, de exemplu α-acetilenele prin reacţie cu azotat de argint) şi analiza spectrometrică de masă [58] sau spectrofotometrică [59] a fracţiunilor izolate. Dozarea se efectuează prin titrarea acidului azotic pus în libertate [60].

Amoniacul prezent în butadienă se degajă prin titrarea cu acid azotic 0,1 n sau HCl 0,01 n în butadienă lichidă.

Urmele în aer se dozează prin absorbţie în etanol 96% şi dozare spectrofotometrică la 218 mm [61].

În apă, sub 1 p.p.m. se poate doza prin absorbţia apei în vid pe $CaCl_2$, ar gazele reziduale se supun spectrometriei de masă [62].

BIBLIOGRAFIE

1. Him. Prom., nr. 6, 1964, p. 8.
2. Chem. Eng. News., 41, 1963, p. 47.
3. Chem. Eng. News., 43, nr. 1, 1965, p. 12.
4. Neftepererabotka i neftehimia, nr. 10, 1964, p. 47.
5. Gummi, Asbest, Kunststoffe, 1964, p. 61.
6. Chem. Week., 2 mai, 1960, p. 57.
7. Chemicky průmysl., 14, 1964, p. 613.
8. *Begley, W. I.*, Petroleum Ref., 44, nr. 7, 1965, p. 149.
9. *Kearby, K. K.* În:Catalysis, 3, New York, Reinhold Publ. Corp, 1955.
10. *Voltz, S.E., Weller, S.W.* J. Phys. Chem., 59, 1955, p. 569.
11. *Weller, S.W., Voltz, S. E.* Z. phys. Chem., 5, 1965, p. 100.
12. *Bennet, I. A. R.* Chem. and Ind., nr. 14, 1961, p. 410.
13. *Harbour, R. I.* Brennstoff Chemie, nr. 12, 1959, p. 389.
14. *Hornaday, G. F., Ferrell*,M.F., Mills, C. A. În:Adv. Petrol Chem., 4, New York, Interscience Publishers, 1961, p. 451.
15. *Asinger, F.* Chemie und Tehnologie der Monoolefine. Berlin, Akademie — Verlag, 1957.
16. *Skinner, I. L., Sliepcevich*, C. M. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2, 1963, p. 161.
17. *Balandin, A. A.* Multipletnaia teoria cataliza. Moscova, Izd. Moscovscovo Universiteta, 1963.
18. *Buckberger, L. M., Watson, K. M.* Chem. Eng. Progr., 44, 1948, p. 229.
19. *Litvin, O. B.* Bazele tehnologiei sintezei cauciucului (trad din l. rusă), Bucureşti, Editura Tehnică, 1962.
20. *Hodakov, I. S., Minacev, H. M., Sterligov, O. D.* Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., nr. 2, nov., 1965, p. 344—346.
21. *Breiman, M. I.* Neftepererabotka neftehimia, nr. 2, 1965, p. 24.
22. *Bolşakov, D. A.* Him. Prom., nr. 8, 1961, p. 7.
23. Broşură Houdry.
24. *Whitby, G. S.* Synthetic Rubber. New York, John Wiley, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

25. Chem. Eng. News, 30 dec., 1957, p. 76.
26. * * * European Chemicals News, **3**, nr. 57, 1963, p. 25—26.
27. *Kolubihin, V. A. Sobolev, V.M., Tiuraev, I.A., Miasoedov, M.I.* Neftehimia. **3**, 1963, p. 850.
28. Brev. englez 793214/1958; Chem Abstr., **50**, 1958 p. 17688.
29. Brev. englez 796048/1958; Chem Abstr., **53**, 1959, p. 14493.
30. Brev. amer. 2890253/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 4129.
31. *Kolubihin, V.A., Sobolev, V. M.* Neftehimiia, **4**, 1964, p. 535.
32. *Iukelson, I. I., Boguslavski, E. A.* Neftehimiia. **4**, 1964, p. 834.
33. *Kolubihin, V.A., Emelianova E. V.* Neftehimiia, **4**, 1964, p. 829.
34. *Kolubihin, V.A. Sobolev, V.M., Miasoedov, M.I.* Neftehimiia, **4**, p. 386.
35. * * * Ind. plast. Mod. **13**, 1961, p. 63.
36. *Buckberger, L. N., Watson, K. M.* Chem. Eng. Progr., **44**, 1948, p. 1001.
37. Chem. Processing, **44**, nr. 4, 1962, p. 40.
38. *Staudinger, H., Hitzenhaber,* B. Berichte, **68**, 1935, p. 468.
39. *Buczynski, I., Krzywicki, I., Bodalski, R.* Przemysl Chem., **37**, 1958, p. 163.
40. *de Bruin,* G., Verlag Akad. Wetenschap, **23**, 1914, p. 445—446.
41. *Vakulik, P.* Chemie Monomeru (trad. din 1. rusă), Moscova, Izdat. Inostrannoi Literatur 1960.
42. *Hrncirik, F.* Chem. Technik, nr. 4, 1962, p. 207.
43. *Kroper, H., Weitz, M. H., Wagner, U.* Petroleum Ref. **41**, nr. 11, 1961, p. 191.
44. *Happel, I., Cornell, P. W., Eastmann, Du. B., Fowle, M. J., Porter, C. A., Schutte, H. A.* Trans. Inst. Chem. Engineers, **42**, 1946, p. 189.
45. *Krönig, W. Erdöl* u. Kohle, **16**, 1963, p. 520.
46. *Krönig, W.* Erdölu. Kohle, **15**, 1962, p. 176.
47. *Heines, H. W.* Ind. Eng. Chem., nr. 11, 1962, p. 16—23.
48. *Longiave, C., Castelli, R., Croce, G. F.* Chimica e Industria, **43**, 1961, p. 625—630.
49. *Gippin M.* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. vol. I, mart. 1962, p. 32—39.
50. *Boyd, H. I.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 1703.
51. *Gallant, W. R.* Him, Prom. **1965**, nr. 10, p. 151.
52. *Turkeltaub, I.* Zavodskaia Lab., **23**, 1957, p. 1120.
53. *Horn, O.* Brennstoff-Chem., **39**, 1958, p. 337.
54. *Scharfe, G.* Erdöl u. Kohle, **12**, 1959, p. 723.
55. *Cerrone M., Piatti, V., Rio, A.* Chimica e Industria, **46**, 1964, p. 1054.
56. *Pollard, S. A.* Analyt. Chem., **36**, 1964, p. 994.
57. *Feinland, R.* Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 991.
58. *Poliakova, A. A.* Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **127**, 1959, p. 386.
59. *Altschuller, A.* Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1843.
60. *Thomas, P.* Analyt. Chem., **20**, 1948, p. 209.
61. *Ripp, G. H.* Trudî Omsk Med. Instit., **37**, 1963, p. 371; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 13886.
62. *Hoggan, D.* Proc. Amer. Inst. Autom., **16**, 1961, p. 83; Chem. Abstr. **60**, 1964, p. 1450 *e*.

6. ISOPRENUL

a. Generalităţi

Isoprenul este unitatea elementară a cauciucului natural şi a terpenelor, clasă de substanţe foarte răspîndite în natură. Deşi este cunoscut de peste 100 de ani şi a avut o anumită utilizare practică, problemele sintezei industriale au devenit actuale în ultimii ani, o dată cu progresele în domeniul polimerizării stereospecifice.

În prezent, isoprenul se foloseşte pentru obţinerea cauciucului butil, în proporţie de 2—5% faţă de izobutilenă, şi pentru obţinerea cauciucului

Scanned with OKEN Scanner

poliisoprenic stereoregulat cu peste 97% legături *cis*-1,4 (SKI, Ameripol, Corrall-Rubber, Natsyn).

Datele actuale privind producția de isopren se deduc din cantitățile de cauciuc poliisoprenic care se produc astăzi pe scară mondială.

Pentru cauciucul butil la o producție mondială de circa 250 000—300 000 t [1], necesarul de isopren reprezintă 5 000—10 000 t. În S.U.A., acest isopren cu o puritate de 95% se produce prin recuperare din gazele de cracare a benzinei cu vapori de apă.

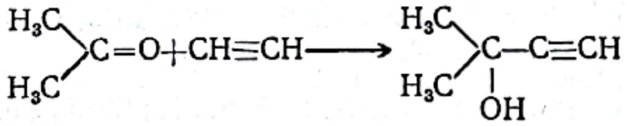
În prezent, cauciucul poliisoprenic se produce la nivel industrial, producția mondială fiind de ordinul a 150 000 t/an.

b. Posibilități de obținere

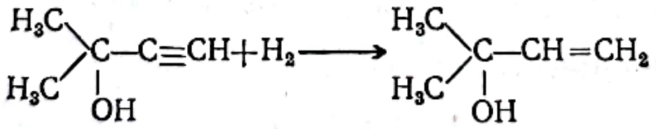
Creșterea bruscă a cererii de isopren bazată pe apariția cauciucului poliisoprenic a determinat cercetarea a diverse căi pentru o sinteză de extindere industrială imediată. În momentul de față sînt descrise patru căi de obținere:

— de la acetilenă (procedeul C_2);
— de la propilenă (procedeul C_3);
— de la izobutilenă (procedeul C_4);
— de la izopentan sau izopentene (procedeul C_5), pentru care au fost propuse numeroase variante.

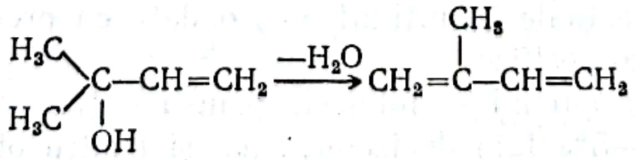
Procedeul C_2 se bazează pe reacția Favorski (1902) — condensarea acetilenelor cu cetonele în mediu inert și în prezența catalizatorilor bazici: — aplicată la primii termeni ai seriilor și care duce la metil-butinol:



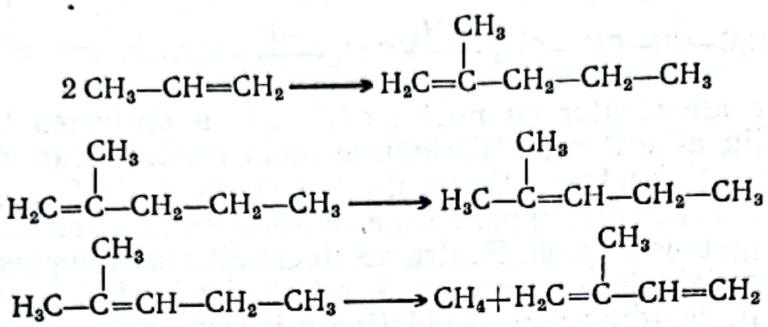
Metil-butinolul este hidrogenat selectiv la metil-butenol



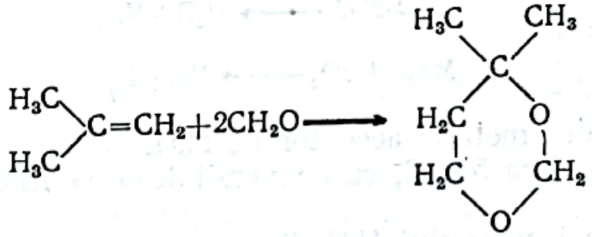
care este deshidratat la isopren:



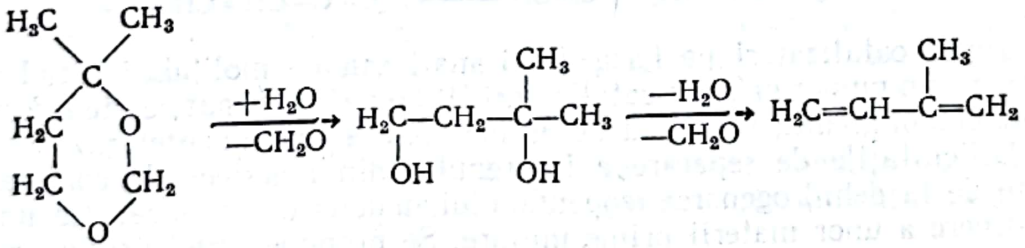
Propilena se poate dimeriza catalitic (catalizatori Ziegler sau alţii) la 2-metil-1-pentenă. Izomerizarea dublei legături duce la 2-metil-2-pentenă, care prin cracare termică la 700°C, se rupe în isopren şi metan:



O altă sinteză se bazează pe reacţia Prins (1917) de condensare a olefinelor cu aldehidele în prezenţa catalizatorilor acizi, cu formare de dioli, reacţie însoţită de formarea de acetali interni (1,3-dioxani) ca produşi secundari. În anumite condiţii, această din urmă reacţie poate deveni predominantă. Astfel, din izobutilenă şi formaldehidă se obţine 4,4′-dimetil-1,3-dioxan:

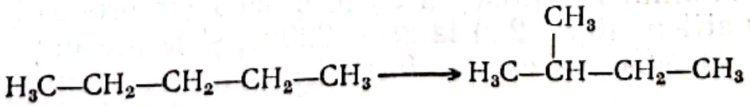


Acest dioxan poate fi trecut în isopren direct prin cracare termică sau catalitică sau prin intermediul 3-metil-1,3-butandiol:

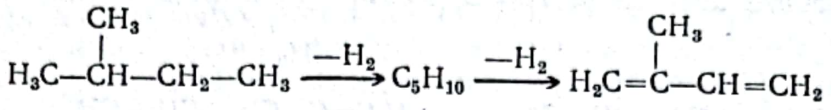


O variantă a procedeului C_4 realizează condensarea directă a izobutilenei cu formaldehida la isopren, cu catalizatori de tipul fosfaţilor acizi pe suport. Se lucrează la 250—350°C cu timpi de contact de 0,1—2 s, obţinîndu-se randamente de 70—75 % [2].

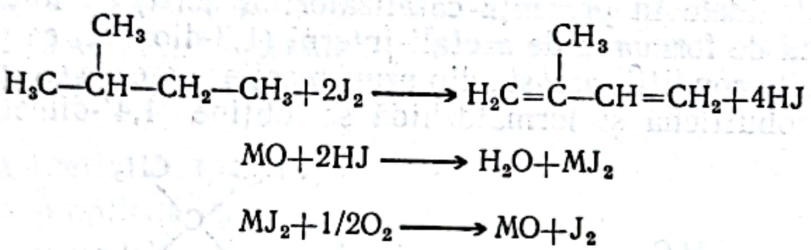
Izopentanul izolat ca atare la prelucrarea ţiţeiului sau obţinut prin izomerizarea catalitică a *n*-pentanului:



poate fi hidrogenat catalitic la isopren, fie în două trepte, cu izolarea izopentenelor, fie direct:



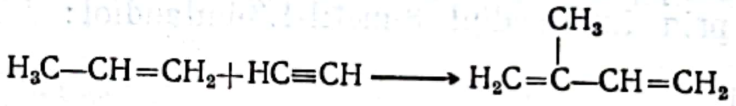
Procedeul este asemănător cu mici modificări cu obținerea butadienei din *n*-butan sau din *n*-butilene, utilizîndu-se aceiași catalizatori de hidrogenare cu randamente satisfăcătoare. Procesul este complicat de formarea unui mare număr de izomeri și de reacții parazitare de izomerizare, ducînd la hidrocarburi care se separă greu de isopren. Pentru aceste amestecuri complexe trebuie aplicate metode speciale de separare; ca și la butadienă a fost studiată obținerea isoprenului prin dehidrogenarea oxidativă a izopentanului în prezență de iod și de un acceptor pentru acidul iodhidric (Mn_3O_4, MnO_2 etc.) [3—8]:



(MO reprezintă oxidul metalic acceptor de HJ).

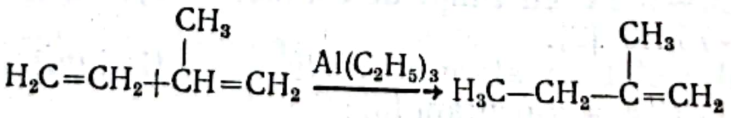
Se lucrează la circa 550°C, cu conversii de circa 75% și selectivități de 82—84% [9—10].

Pentru sinteza isoprenului [11] din propilenă și acetilenă:



s-au propus catalizatori pe bază de titanați sau de molibdați. Studiul sistematic pe un număr mare de catalizatori [12] nu a confirmat aceste informații, reacția predominantă fiind cea de aromatizare a componentelor.

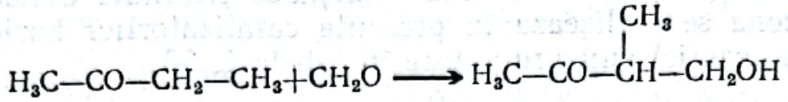
Dificultățile de separare a isoprenului din amestecurile complexe rezultate de la dehidrogenarea izopentanului au determinat cercetarea unor căi de obținere a unor materii prime unitare. Se propune astfel utilizarea 2-metil-1-butilenei pure, obținute prin codimerizarea propilenei cu etilena, în prezența catalizatorului trietil-aluminiu:



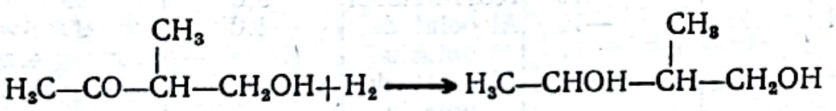
Trietil-aluminiul reacționează cu propilena iar produșii reacției se tratează rapid cu etilenă (0,5—2 s) la 280—320°C, și la presiune. Are loc reacția de dezlocuire, cu refacerea catalizatorului de alchil-aluminiu, iar izopentena

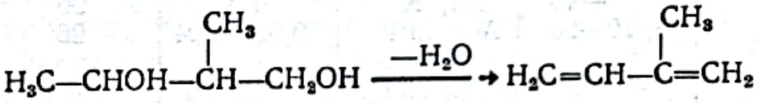
se separă prin distilare, catalizatorul recirculîndu-se [13]. Dehidrogenarea ulterioară decurge ușor [14, 15].

Prin condensarea aldolică a metil-etil-cetonei cu o moleculă de formaldehidă [16, 17]:



se formează 2-metil-1-butanol-3-onă. Reacția decurge cu randamente bune în mediu anhidru. Drept catalizator se folosește hidroxidul de potasiu în alcool. Reacția este controlată de raportul componentelor, de concentrația și de cantitatea de alcalii, de temperatură (40—45°C) și de timpul de contact al reactanților (30—40 min). După neutralizare cu acid acetic în metil-etil-cetonă, cetoalcoolul se separă prin distilare, cu randamente de 70—80%. Hidrogenarea decurge în condiții obișnuite, cu catalizatorii uzuali (Cu, Ni, Pt etc.). Reacția de deshidratare în fază gazoasă, pe alumină este, de asemenea, relativ simplă [18]:





Deși randamentele sînt satisfăcătoare și condițiile de lucru comode, procedeul este legat de costuri mari, mai ales al materiilor prime.

Primele cantități de isopren la nivel semiindustrial au fost obținute din terpene, ulei de terebentină, proaspăt distilată, constînd în special din α-pinen și practic fără β-pinen; a fost izomerizat la 250°C într-un amestec de (±) —limonen și 2,6 dimetil-2,4,6-octatrienă. Limonenul separat de produsul nereacționat și de polimeri prin distilare, a fost trecut peste o rezistență de Cr-Ni încălzită electric și cracat astfel la isopren. Separarea isoprenului de produsul nereacționat s-a realizat prin distilare; randamentul față de limonen a fost de circa 65%.

În procesele de cracare cu vapori de apă sau de alte tipuri se formează și cantități mici de isopren.

Din cauza tehnologiei complicate, a materiilor prime deficitare, a randamentelor mici sau purității coborîte a produsului final, nu prezintă perspectivele unei aplicații industriale, sinteze ca:

— dehidrohalogenarea izopentanilor polihalogenați;
— deshidratarea alcoolilor C_5 nesaturați;
— degradarea 3-metil-pirolidonei metilate exhaustivă;
— hidroperoxidarea pentenelor etc.

Scanned with OKEN Scanner

c. Tehnologie

În cele ce urmează se vor analiza schemele de obţinere a izoprenului, aplicate industrial sau cu perspective de aplicare.

1) **Procedeul bazat pe acetilenă. Reacţia de etinilare.** Condensarea acetilenei cu acetona se realizează în prezenţa catalizatorilor bazici. Condiţiile de realizare a reacţiei sînt prezentate în tabela I. 95.

Tabela I.95

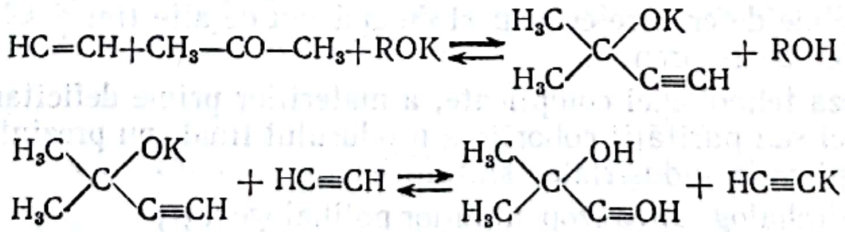
Condiţiile condensării acetilenei cu acetona

Dizolvantul	Temperatura °C	Agentul de condensare	Agent de condensare/metil-butenol format mol/mol	Randamentul %	Bibliografie
Poliesteri, acetali	+10	KOH	2,5—3	90	[19]
Hidrocarburi	—10	KOH	2,5—2,8	90—95	[20]
Hidrocarburi	—10	KOH-butanol	5,0	90	[21—22]
Eter de petrol	—10	Alcoolat de potasiu	1,0	90	[23]
Dibutil-eter	—10	Alcoolat de potasiu	4	79—83	[24]
Amoniac lichid	—40	Na, K	1,4	90	[25]
Amoniac lichid	+10—20	Acetiluri metalice (K, Na)	0,02—0,04	96	[26—29]

Reacţia cu dizolvanţi organici decurge în mediu eterogen, prin intermediul fie al enolatului [30, 31] fie după date mai recente [32] prin intermediul acetilurii sau al complexului acetilenă-bază, formate prin reacţia dintre acetilenă şi hidroxid [29, 33].

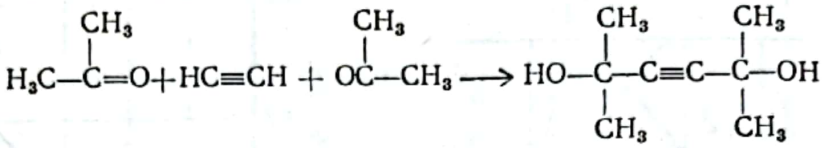
Excesul de hidroxid de potasiu deplasează echilibrul spre dreapta prin fixarea apei, efect care nu se poate realiza cu hidroxid de sodiu [34]. Se formează şi complecşi etinil-carbinol-bază.

Folosirea alcoolaţilor în exces permite ca la reacţie să participe şi alte molecule de acetilenă:



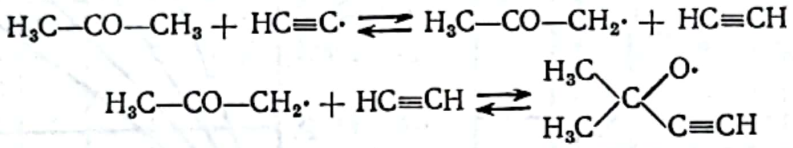
alcoolatul consumîndu-se în reacţie cu metil-butinolul. Reacţia este controlată de temperatură (sub —10°C), mediul de reacţie fiind prea vîscos, iar la

temperaturi superioare crescînd procentul de tetrametil-butandiol format în reacţia secundară:



Metil-butinolul se separă din mediul de reacţie după tratare cu apă. Caracterul eterogen al reacţiei impune folosirea unei concentraţii cît mai mari în acetilenă.

În mediu de amoniac lichid şi în prezenţa acetilurilor (de K, Na, Ca etc.), reacţia decurge după alt mecanism, fiind o reacţie a ionului de acetonat şi a acetilenei [29]:



Amoniacul avînd o presiune de vapori înaltă, se poate lucra cu concentraţii mari de acetilenă, la presiuni parţiale relativ mici ale acesteia. De asemenea, amoniacul este un bun dizolvant al acetilenei şi fiind puternic ionizant, favorizează reacţiile ionice de tipul celor menţionate. Concentraţiile mari de acetilenă, prin deplasarea echilibrului spre dreapta, fac să nu mai fie necesare condiţii de anhidrizare severă, iar cantităţile de acetilură devin catalitice. Reacţia este de ordinul 1 faţă de acetilenă şi de ordinul 1,5 faţă de catalizator (fig. I. 113 şi fig. I. 114). Faţă de acetonă, reacţia este de un ordin

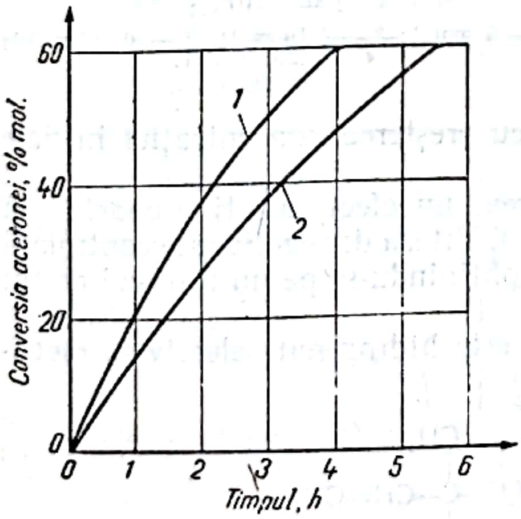


Fig. I.113. Variaţia conversiei acetonei în funcţie de concentraţia acetilenei: [catalizator] 0,051 mol/l; $[(CH_3)_2CO]$ = = 0,489 mol/l; t = —40°C: 1 — 5,5 mol/l ; 2 — 4,1 mol/l.

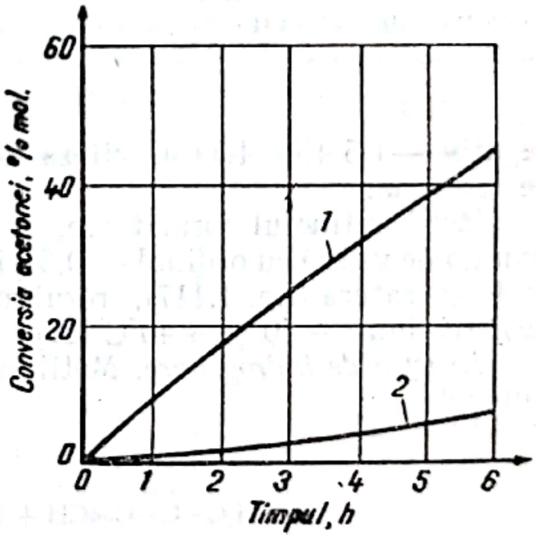


Fig. I.114. Variaţia conversiei acetonei în funcţiei de concentraţia catalizatorului: $[C_2H_2]$ = 5 mol/l, $[(CH_3)_2CO]$ = = 0,89 mol/l, t = —40°C: 1 — 0,1 mol/l; 2 — 0,025 mol/l.

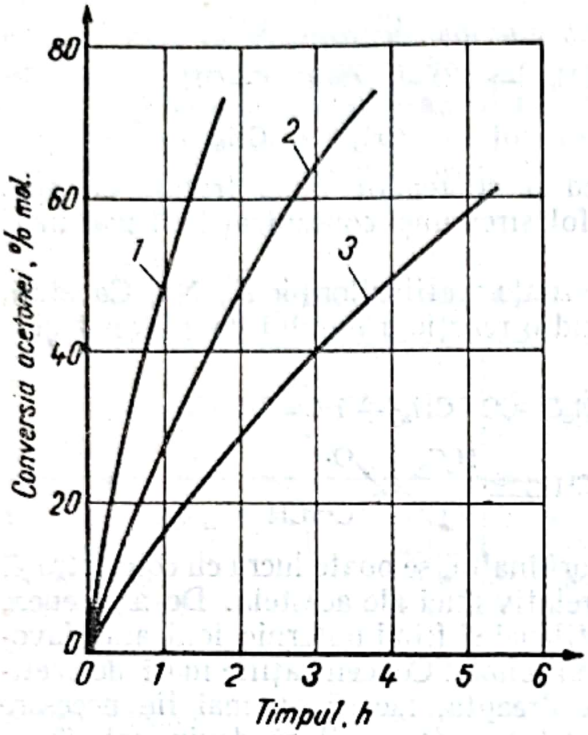


Fig. I.115. Variaţia conversiei acetonei în funcţie de concentraţia acetonei: [catalizator] = 0,051 mol/l, $[C_2H_2]$ = 4,1 mol/l, t = —40°C:
1 — 0,289 mol/l; — 0,404 mol/l; *3* — 0,507 mol/l;

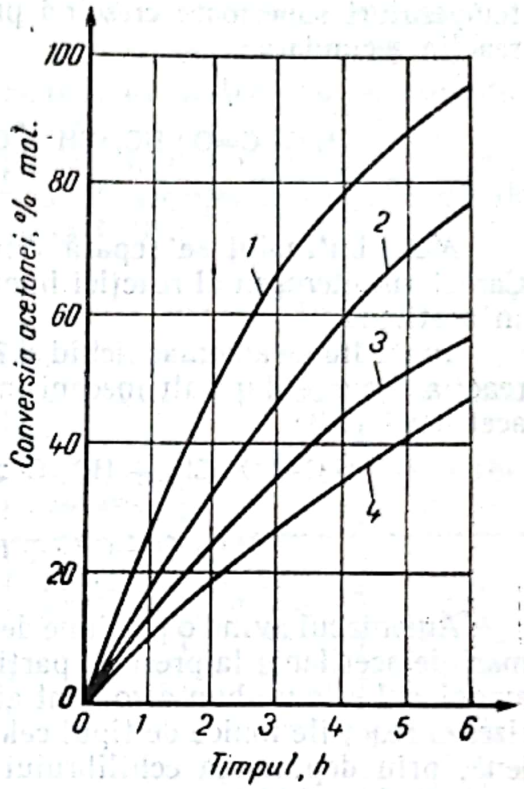
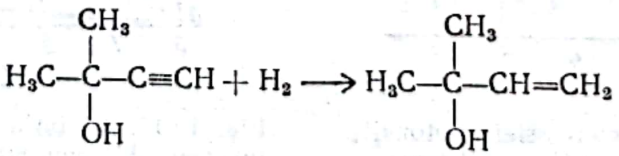


Fig. I.116. Variaţia conversiei acetonei în funcţie de concentraţia iniţială în metil-butinol: [catalizator] = 0,05 mol/l; $[C_2H_2)$ = 4 mol/l, $[(CH_3)_2CO]$ = 0,4 mol/l, t = —40°C;
1 — 0 mol/l; *2* — 0,10 mol/l; *3* — 0,159 mol/l; *4* — 0,251 mol/l.

negativ —1,5 (fig. I.115), viteza scăzînd cu creşterea concentraţiei iniţiale de acetonă.

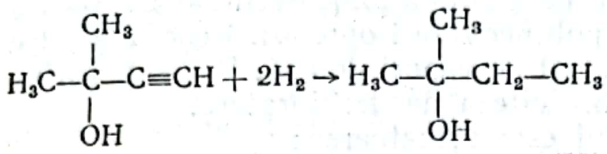
Metil-butinolul format are, de asemenea, un efect negativ, apărînd în ecuaţia de viteză cu ordinul — 0,5 (fig. I. 116). Viteza de reacţie este controlată de temperatură (fig. I.117), rezultate bune obţinîndu-se pe un interval destul de larg, între —40 şi +40°C [27].

Reacţia de hidrogenare. Metil-butinolul este hidrogenat selectiv la metil-butenol:



problema principală fiind obţinerea unui catalizator cu selectivitate mare la conversii înalte, prezenţa compuşilor acetilenici sau a celor formaţi prin

deshidratarea produsului de hidrogenare avansată:



(23)

complicînd foarte mult operațiile ulterioare de purificare.

Se cunosc numeroase sisteme catalitice de hidrogenare selectivă a triplei legături la dublă legătură (v. purificarea isoprenului). Dintre acestea au fost selectate pentru reacția (7) cîteva sisteme prezentate în tabela I.96.

Se folosesc metale ca platina sau paladiu pe suport; selectivitatea înaltă se obține prin otrăvirea controlată a catalizatorului cu metale grele (Cu sau Pb).

Hidrogenarea se efectuează în general în fază lichidă, prezența anumitor substanțe (chinolina, melamina, hexamina) în mediul de reacție avînd un efect favorabil asupra întîrzierii reacției de hidrogenare totală. Reacția este de ordinul 1 față de catalizator și de hidrogen și de ordinul zero față de alcool.

S-a mai propus și hidrogenarea electrolitică [37] în soluție apoasă.

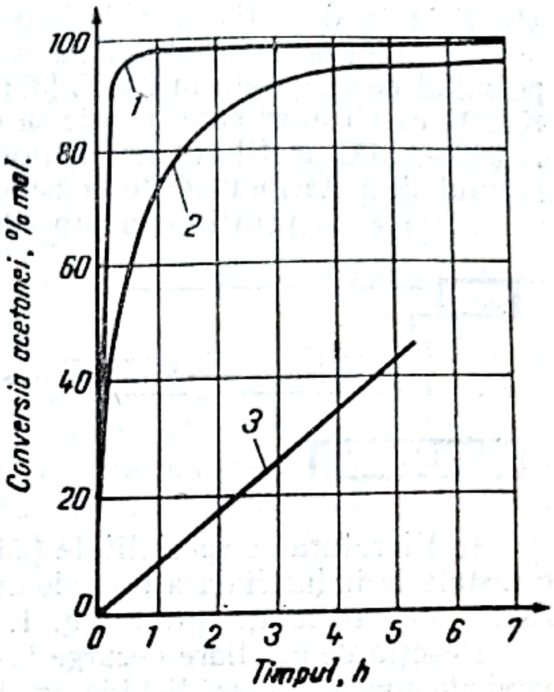


Fig. I.117. Variația conversiei acetonei în funcție de temperatură: [catalizator] = = 0,026 mol/l, $[C_2H_2]$ = 4,1 mol/l, $[(CH_3)_2CO]$ = 0,4 mol/l:
1 — — 10°C; 2 — — 25°C; 3 — — 40°C;

Tabela I.96

Catalizatori pentru hidrogenarea metil-butinolului la metil-butenol

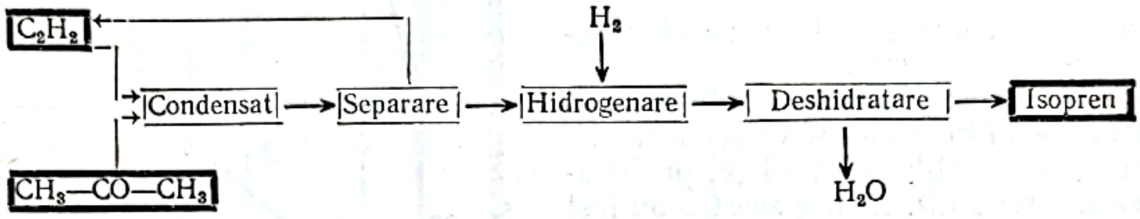
Catalizatorul	Condiții	Selectivitatea %	Randamentul %	Bibliografie
Cu, Fe din aliaje cu Al	—	—	—	[25]
Pd pe $CaCO_3$ otrăvit cu Cu, Pb, în prezență de compuși cu N (chinolină, 2,5%)	Presiunea atmosferică Temperatura camerei	100	100	[24]
Pd coloidal otrăvit	—	—	—	[35, 36]
Pt activată cu CS, pe $BaSO_4$	Presiune atmosferică 40—60°C	—	—	[36]
Pt activată cu Rn pe $BaSO_4$	—	—	—	—
Pd otrăvit	circa 10 at	99—99,5	100	[26—29]

Scanned with OKEN Scanner

Energia de activare a hidrogenării este de 5—7 kcal/mol.

Deshidratarea alcoolului terțiar obținut prin reacția (7) se poate realiza pe sulfat de magneziu la 240°C [38] sau pe alumină [39], eventual cu 1—5% K_2CO_3, catalizatori care trebuie să nu polimerizeze isoprenul. Reacția are loc la 200—450°C, metil-butenolul fiind diluat cu vapori de apă. Prezența carbonatului de potasiu mărește considerabil viteza de deshidratare.

Schema de principiu a procedeului este următoarea:



În literatura de specialitate [26—29] este descrisă schema propusă pentru o instalație industrială a procedeului bazat pe acetilenă, avînd la bază experiența unei instalații pilot (fig. I. 118).

Reacția de etinilare decurge la 10—40°C și circa 20 at folosind ca dizolvant amoniacul, în fază lichidă, în absența fazei de vapori. Se pun în prezență soluția de acetilenă în amoniac, acetonă și soluția de catalizator. După reacție, catalizatorul este distrus. Produșii de reacție sînt evaporați rapid într-un separator din care se recuperează faza gazoasă (acetilenă și amoniac) și se recirculă. Reziduul de la evaporare se distilă în două coloane, în prima coloană separîndu-se un mic exces de acetonă (4—5%) iar în a doua coloană produsele grele și sărurile care rămîn în soluție apoasă la baza coloanei.

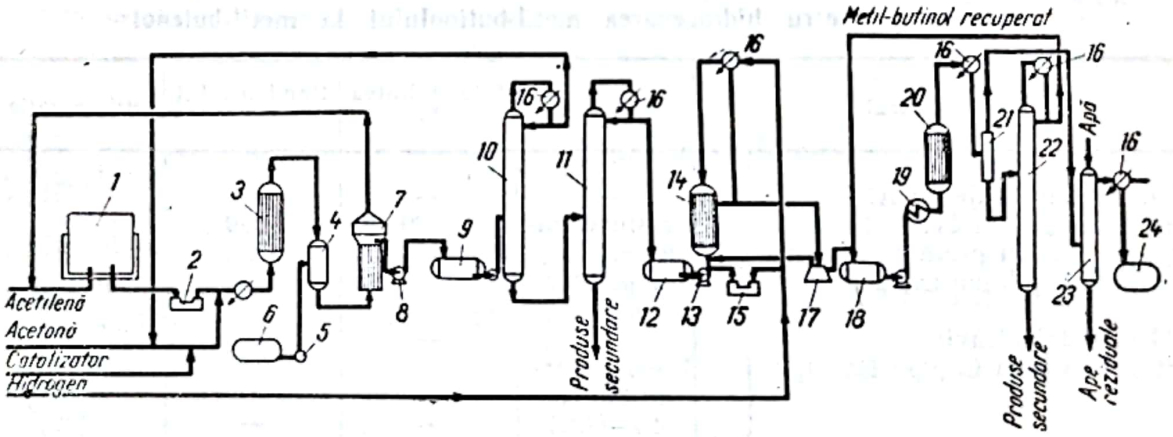


Fig. I.118. Schema tehnologică a instalației de obținere a isoprenului prin procedeul bazat pe acetilenă:

1 — gazometru; *2, 15* — compresoare; *3* — reactor de etinilare; *4* — reactor pentru distrugerea catalizatorului; *5* — dozator pentru agentul de întreruperea reacției; *6* — rezervor de agent de întrerupere a reacției; *7* — separator de gaze; *8, 13* — pompe; *9* — rezervor pentru metil-butinol brut; *10, 11* — coloane de distilare a metil-butinolului; *12* — rezervor pentru metil-butinol pur; *14* — reactor de hidrogenare; *16* — condensatoare; *17* — centrifugă pentru separarea catalizatorului; *18* — rezervor pentru metil-butenol; *19* — evaporator; *20* — reactor de deshidratare; *21* — separator; *22* — coloană pentru recuperarea metil-butenolului; *23* — coloană pentru spălarea isoprenului cu apă; *24* — rezervor pentru isopren.

Metil-butenolul astfel obţinut (eventual ca azeotrop cu 26% apă) este amestecat cu catalizatorul selectiv de hidrogenare recirculat, şi hidrogenat în fază lichidă în reactor continuu, la o temperatură moderată şi la o presiune de sub 10 at.

Produsul se separă de catalizator prin centrifugare şi se evaporă. Vaporii alimentează reactorul de deshidratare la 250—300°C, obţinîndu-se o conversie aproape totală. Se obţine isopren alături de apa de deshidratare.

Pentru polimerizare este suficientă o deshidratare premergătoare polimerizării.

Se indică următoarele condiţii pentru materia primă: 99% acetonă tehnică uzuală; min. 99,7% acetilenă; hidrogen uzual pentru hidrogenări (cu max. 10 p.p.m. sulf, arsen, 100 p.p.m. oxid de carbon); amoniac de sinteză.

2) **Procedeul bazat pe propilenă.** Reacţiile de polimerizare a propilenei la oligomeri ($n = 2...6$) sînt cunoscute de mult timp şi aplicate industrial, mai ales pentru obţinerea de trimer şi tetramer care au fost materii prime importante pentru detergenţi. Pentru obţinerea dimerilor se cunosc mai multe căi, în funcţie de sistemul catalitic ales.

Dimerizarea propilenei. Reacţia decurge în fază gazoasă, pe catalizatori de kiselgur impregnat cu acid fosforic (catalizatorul UOP). Procesul este determinat de timpul de contact, activitatea catalizatorului, presiune, gradul de hidratare al catalizatorului şi temperatura. Compoziţia polimerizatului este complexă de la C_5 şi inferioare (formate în procese de rupere şi de recombinare), pînă la C_{12} şi superioare [40]. Pentru obţinerea de dimeri, procesul nu este adecvat, conversiile fiind mici la timpi de contact scurţi. La prelungirea timpului de contact, în polimerizat predomină produsele cu temperatură de fierbere înaltă. Randamentele în dimer, în condiţii optime, sînt de 50%. Însă din dimer numai circa 70% poate servi pentru obţinerea isoprenului [26—29].

La folosirea acidului fosforic diluat drept catalizator se obţine o compoziţie puţin diferită.

Se poate realiza dimerizarea propilenei şi prin trecere peste catalizatori solizi acizi. În acest caz se obţine o distribuţie statistică a produşilor în dimer. Eficienţa este încă scăzută, ca urmare a producerii de substanţe cu temperatură de fierbere înaltă.

Spre deosebire de catalizatorii cu acid fosforic, aceşti catalizatori prezintă dezavantajul unei dezactivări mai rapide. Fenomenele de dezactivare se datoresc polimerizării mai intense în porii fini ai catalizatorului, care sînt astfel blocaţi. Studiul relaţiei dintre aciditate şi activitatea catalizatorilor de dimerizare [50] a arătat că activitatea unui număr echivalent de centre acide este o mărime constantă, indiferent de natura şi modul de preparare a catalizatorului. Prezenţa apei protejează catalizatorul, permiţînd obţinerea unor selectivităţi mai mari (60—80%), în funcţie de încărcare. Catalizatorul folosit este un catalizator silice-alumină, neutralizat pus în contact cu soluţia de carbonat şi apoi spălat.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre catalizatorii organo-metalici, folosind triizopropil-aluminiul, se poate obţine cu randamente cvasicantitative dimerul 2-metil-1-pentena după reacţia:

$$(i\text{—}C_3H_7)_3Al + CH_3\text{—}CH{=}CH_2 \rightarrow H_3C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{—}CH_2\text{—}Al(C_3H_7)_2 \quad (24)$$

$$H_3C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{—}CH_2Al(i\text{—}C_3H_7)_2 \rightarrow H_3C\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{=}CH_2 + (i\text{—}C_3H_7)_2\,AlH \quad (25)$$

$$(i\text{—}C_3H_7)_2AlH + CH_3\text{—}CH{=}CH_2 \rightarrow (i\text{—}C_3H_7)_3Al \quad (26)$$

Întreruperea creşterii catenei la dimer se realizează prin prezenţa nichelului coloidal în sistemul de reacţie sau prin asigurarea unor condiţii (timp de contact scurt cu o zonă de temperatură înaltă, de 200—300°C, la concentraţie mare în propilenă) care să deplaseze echilibrele din sistemul de reacţie în sensul dorit, conform reacţiilor (25) şi (26), datorită reacţiilor de dezlocuire [51].

Pentru dimerizarea în prezenţa trietil-aluminiului, influenţa presiunii, a timpului de staţionare şi a temperaturii sînt reprezentate în fig. I.119 [52]. Compoziţia medie, în %, calculată a dimerizatului la 88% selectivitate este:

— metil-1-pentenă	17
— metil-2-pentenă	10
— hexenă	43
— 2-metil-2-pentenă	30

Reacţia de dimerizare a propilenei în prezenţa trialchil-aluminiului este aproximativ de ordinul 1 faţă de propilenă, cu o energie de activare de circa 14 kcal/mol. Viteza iniţială este aproximativ proporţională cu concentraţia de iniţiator ($k_1 = 0{,}407 \cdot 10^{-2}$ min^{-1} la 0,066 mol/l, $2{,}93 \cdot 10^{-2}$ min^{-1} la 0,396 mol/l) şi creşte cu temperatura de la $0{,}229 \cdot 10^{-2}$ la 150°C la $3{,}16 \cdot 10^{-2}$ la 230°C (R_3Al = 0,165 mol/l). Constanta de viteză a reacţiei tripropil-aluminiului cu propilena creşte de la $0{,}694 \cdot 10^{-2}$ mol/l · min, la 150°C la 9,58 mol/l · min, la 230°C [53].

S-au propus ca sisteme catalitice diferiţi trialchili de aluminiu [54—57].

Reacţia de izomerizare. După cum s-a mai arătat, nu toate metil-pentenele obţinute prin dimerizare sînt utile ca precursori de isopren. La cracare termică unele se descompun cu formare de compuşi nedoriţi. Astfel, sînt 2-metil-1-pentena:

$$H_2C{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \rightarrow H_2C{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}\text{—}CH_3 + CH_2{=}CH_2 \quad (27)$$

şi 4-metil-1-pentena:

$$H_2C{=}CH\text{—}CH_2\text{—}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}\text{—}CH_3 \rightarrow 2H_2C{=}CH\text{—}CH_3 \quad (28)$$

A fost studiată ca atare reacţia de izomerizare a hexenelor ramificate, pentru a găsi condiţii optime de îmbogăţire în precursori.

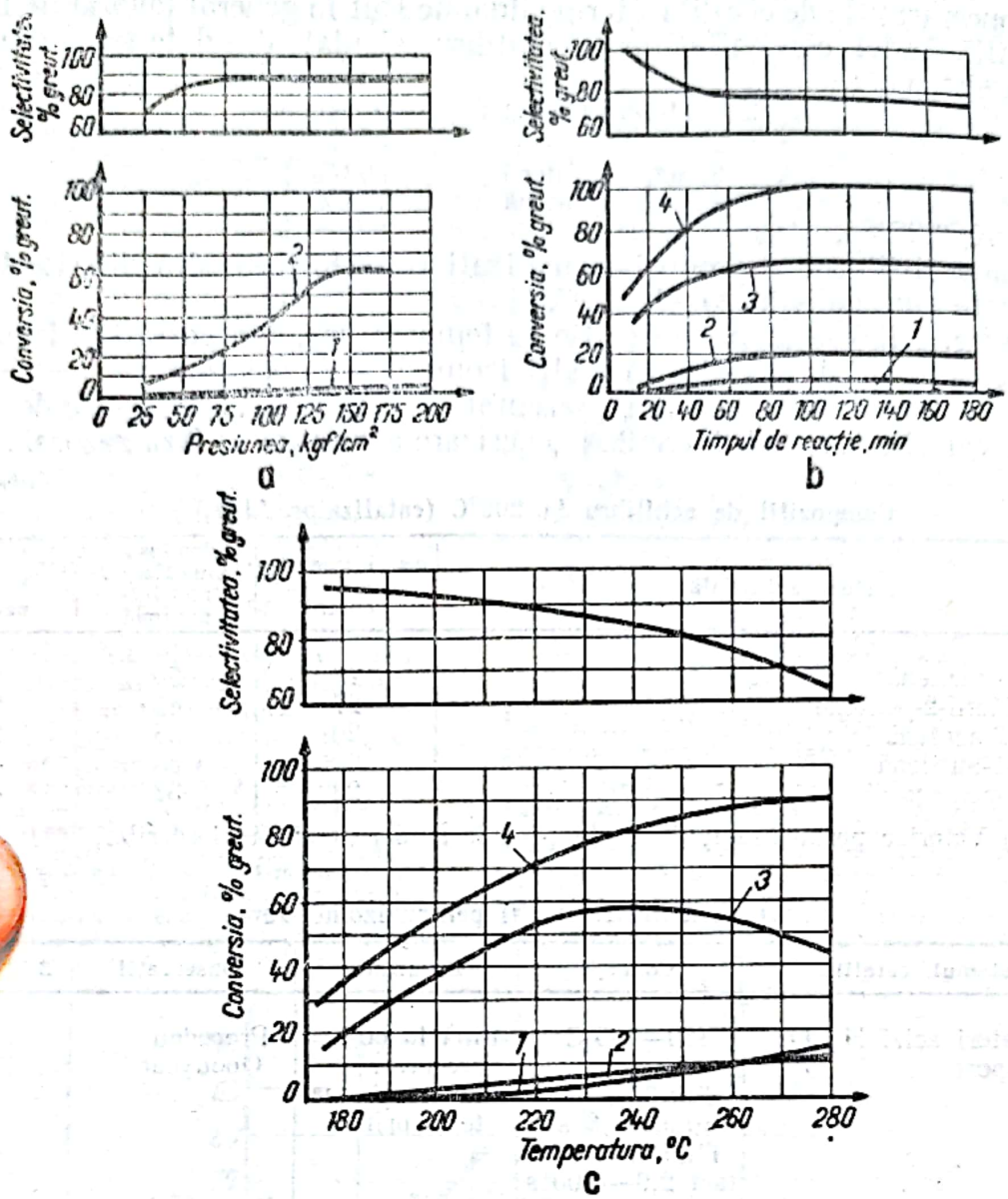


Fig. I.119. Influența unor parametri asupra dimerizării propilenei în prezența trietil-aluminiului:

a — influența presiunii: *1* — trimeri; *2* — total; *b* — influența timpului de reacție: *1* — trimeri; *2* — izomeri ai metil pentenei; *3* — 2-metil-1-pentenă; *4* — total; *c*-influența temperaturii: *1* — trimeri; *2* — izomeri ai metil-pentenei; *3* — 2-metil-1pentenă; *4* total.

Pe catalizatori acizi se produc trei tipuri de reacții de izomerizare [58]:

— echilibru între perechile de olefine terțiare, fără altă modificare a structurii;

— distribuția de echilibru a legăturii duble pe toată catena cu migrarea grupei metil;

— distribuția de echilibru a legăturii duble pe toată molecula, cu modificări de structură și eventual cu cracare.

Concentraţiile de echilibru termodinamic sînt în general favorabile izomerilor utili. Astfel, concentraţiile de echilibru calculate din date termodinamice pentru sistemul:

2-metil-1-pentenă ⇄ 2-metil-2-pentenă

sînt:

2-metil-1-pentenă	30,6%
2-metil-2-pentenă	69,4%

la 500°K (227°C).

Compoziţiile unor produşi izomerizaţi (la echilibru) din diferite hexene ramificate sînt date în tabela I.97.

În fig. I.120 se dau, ca funcţie de temperatură, concentraţiile izomerilor hexenici prezenţi la echilibru cu alţi izomeri în fază gazoasă.

Pentru aceşti izomeri este reprezentată în fig. I.121, în funcţie de temperatură, valorile energiei libere de izomerizare a reacţiei în fază gazoasă.

Tabela I.97

Compoziţii de echilibru la 200°C (catalizator Al_2O_3)[1]

Hexena iniţială	*cis* şi *trans*-4-Metil-2-pentenă	Produsul izomerizat 2-metil-2-pentenă	*cis* şi *trans*-2-Metil-2-pentenă
4-Metil-1-pentenă	28	50	20
trans-1-Metil-2-pentenă	27	45	28
2-Metil-2-pentenă	20	55	25
2-Metil-1-butilenă	20	35	45
2-Etil-1-pentenă	23	37	40

[1]) Valori experimentale; diferenţa pînă la sută reprezintă pierderile.

Tabela I.98

Catalizatorii folosiţi pentru izomerizare

Sistemul catalitic	Condiţii	Rezultate	Observaţii	Bibliografie
Catalizatori acizi H_3PO_4 pe suport	150—700°C viteza de volum 0,5—20h^{-1} pînă la 3 at. Timpul de contact 2,0—0,001s	Pînă la 60% precursori, funcţie de materia primă	Procedeu Goodyear	[59]
Catalizatori acizi (acidul fosforic, sulfuric etc.) pe suport de răşini sulfonice	Pînă la 700°C şi 3 at		Procedeul Goodyear	[60]
Zeolit sintetic impregnat cu acid, schimbători de ioni sulfonici	Temperatura de fierbere a fracţiunii izomerizate, presiune atmosferică		Procedeul Scientific Design	[61, 62]
Alumină activată	80°C, presiune atmosferică Viteza de volum de 2,64h^{-1}	Conversia 50—60%, concentraţia ziomerizatului 99,5%		[63]
Trifenil-aluminiu				[64]

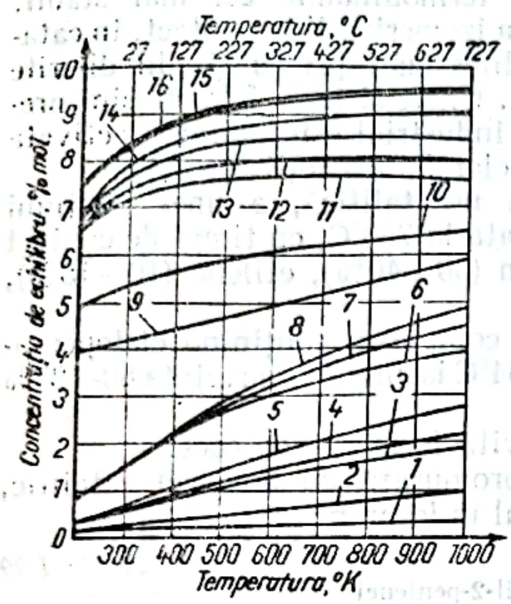


Fig. I.120. Variaţia concentraţiilor de echilibru ale hexenelor în funcţie de temperatură:

1 — 1-hexenă; *2* — *cis*-2-hexenă; *3* — *trans*-2-hexenă; *4* — *cis*-3-hexenă; *5* — *trans*-3-hexenă şi 2 metil-1-pentenă; *6* — 3-metil-1-pentenă; *7* — 4-metil-1-pentenă; *8* — 2-metil-2-pentenă; *9* — *cis*-3 metil-2-pentenă; *10* — *trans*-3-metil-2-pentenă; *11* — *cis*-4-metil-2-pentenă; *12* — *trans*-4-metil-2-pentenă; *13* — 2-etil-1-butilenă; *14* — 2,3-dimetil-1-butilenă; *15* — 3,3-dimetil-1-butilenă; *16* — 2,3-dimetil-2-butilenă.

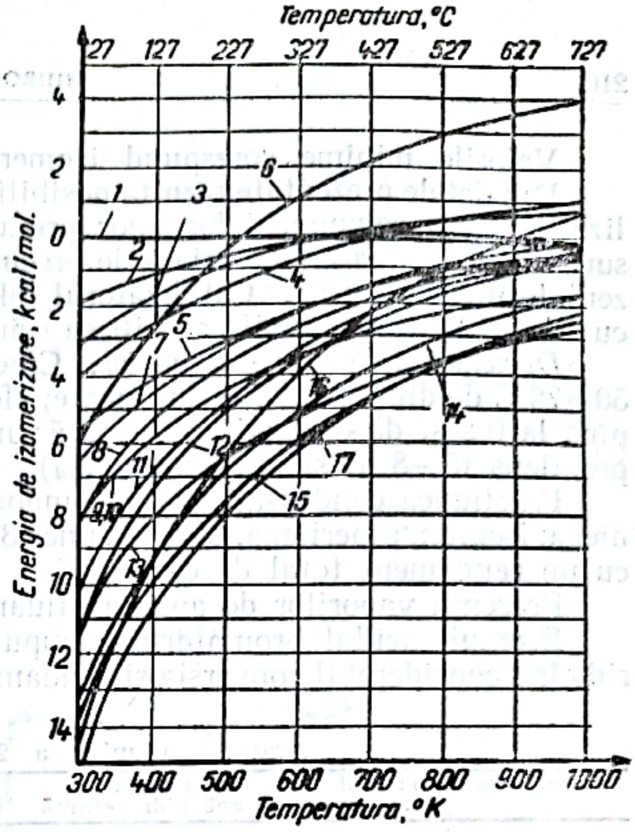


Fig. I.121. Variaţia energiei libere de izomerizare a hexenelor în funcţie de temperatură:

1 — 1-hexenă; *2* — 3-metil-1-pentenă; *3* — 4-metil-1-pentenă; *4* — *cis*-3-hexenă; *5* — *cis*-2-hexenă; *6* — 3,3-dimetil-butilenă; *7* — *trans*-3-hexenă; *8* — 2-etil-1-butilenă; *9* — *trans*-2-hexenă; *10* — *cis*-4-metil-2-pentenă; *11* — *trans*-4-metil-2-pentenă; *12* — 2-metil-1-pentenă; *13* — 2,3-dimetil-1-butilenă; *14* — *cis*-3-metil-2-pentenă; *15* — *trans*-3-metil-2-pentenă; *16* — 2,3-dimetil-2-butilenă; *17* — 2-metil-2-pentenă.

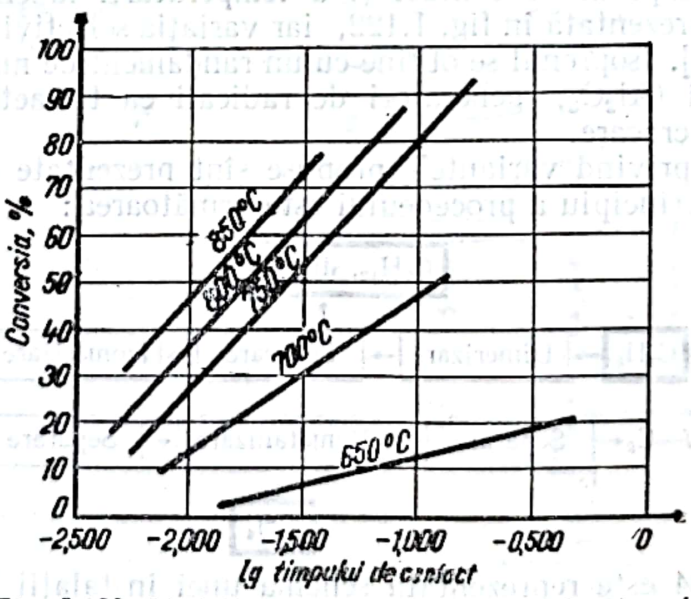


Fig. I.122. Variaţia conversiei în funcţie de timpul de contact la diferite temperaturi.

Valorile minime corespund izomerului termodinamic cel mai stabil.

Din datele prezentate rezultă posibilitatea izomerizării în contact, în cataliză acidă, a componentelor unor produşi dimerizaţi proveniţi din diferite surse, cu formarea preferenţială de precursori. Unele sisteme folosite sînt prezentate în tabela I.98. Catalizatorul folosit industrial este alumină activată cu $Al_2(SO_4)_3$, care permite stabilirea echilibrelor fără reacţii secundare.

Demetanizarea metil-hexenelor. Cracarea necatalitică, a unei fracţiuni 50—70°C de dimeri-hexene ramificate, efectuată la 750°C, cu timpi de contact pînă la 0,2 s, dă o fracţiune gazoasă: metan (30—40%), etilenă (10—15%), propilenă (5—8%) şi butilene (0,4%).

Fracţiunea condensată are o compoziţie complexă, conţinînd ciclopentadienă, isopren, piperilenă. În fracţiunea 32—34°C isoprenul reprezintă 80—85% cu un randament total de circa 15%.

Prezenţa vaporilor de apă ca diluant evită formarea de cocs.

Bromul, acidul bromhidric, compuşii bromuraţi, au un efect catalitic, ridicînd considerabil conversia şi randamentul în isopren (tabela I.99).

Tabela I.99

Cracarea termică a 2-metil-2-pentenei

Temperatura C°	Timpul de staţionare, s	Raportul apă:hidrocarbură	Acid bromhidric % mol.	Conversia la isopren, %	Randamentul[1]) în isopren, %
651	0,2028	5,50	—	10,97	51,11
655,8	0,2256	4,08	4,1	36,27	61,99
659	0,2415	4,43	6,0	54,50	65,95
677,4	0,2070	6,15	—	21,15	41,50

[1]) Randamentul după recircularea produselor nereacţionate.

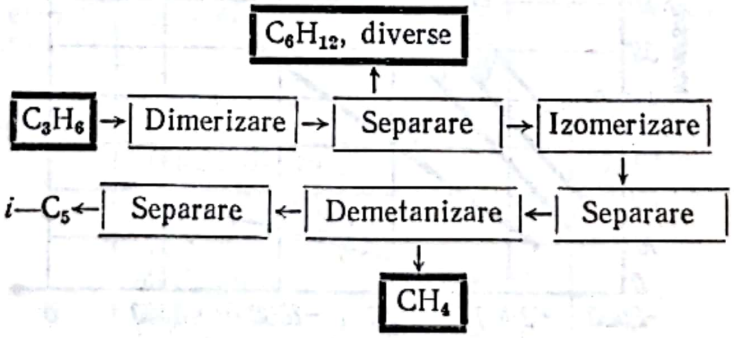
După cum se vede, la adăugarea unei cantităţi de 4—6% mol·acid bromhidric, conversiile cresc pînă la 55% iar randamentele ating 66%.

Influenţa timpului de contact şi a temperaturii la cracarea 2-metil-2-pentenei este reprezentată în fig. I.122, iar variaţia selectivităţii cu conversia în fig. I. 123 [52]. Isoprenul se obţine cu un randament de maximum 65%.

Catalizatorii (Al_2O_3, generatori de radicali ca tetraetil-plumb) accelerează viteza de cracare.

Unele date privind variantele propuse sînt prezentate în tabela I.100.

Schema de principiu a procedeului este următoarea:



În fig. I.124 este reprezentată schema unei instalaţii în care propilean este dimerizată la 2-metil-1-pentenă în prezenţa triizopropil-aluminiului.

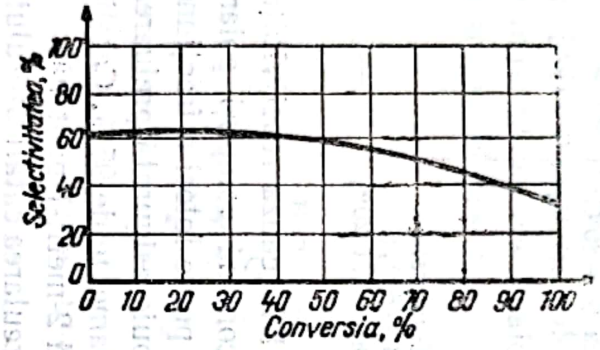


Fig. I.123. Variaţia selectivităţii în funcţie de conversia la piroliza 2-metil-2-pentenei la 650—850°C.

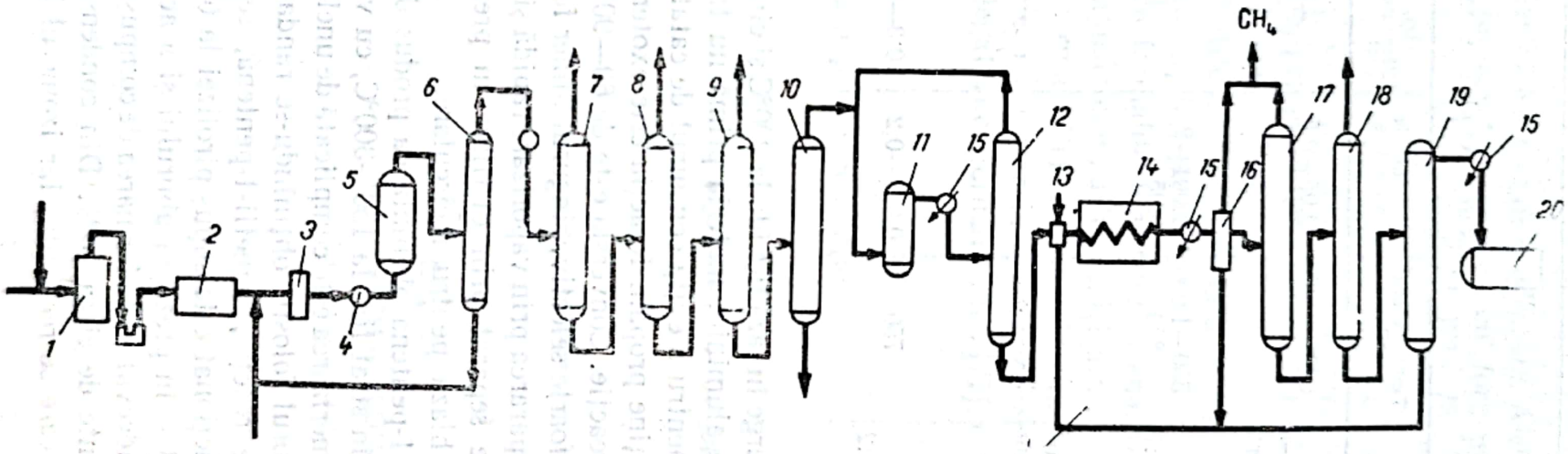


Fig. I.124. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a isoprenului prin procedeul bazat pe propilenă:

1 — vas pentru amestecarea propilenei proaspete cu propilenă recirculată; *2* — rezervor pentru propilenă lichefiată; *3,13* — vas de amestec cu catalizator; *4* — preîncălzitor; *5* — reactor de dimerizare; *6* — coloană de detentă; *7* — coloană pentru separarea gazelor reziduale; *8* — coloană pentru recuperarea propilenei; *9,10* — coloane pentru purificarea dimerului; *11* — reactor pentru izomerizare; *12* — coloană pentru separarea 2-metil-2-pentenei; *14* — cuptor pentru piroliză; *15* — condensatoare; *16* — separatoare de gaze; *17* — coloană pentru demetanizare; *18* — coloană pentru separarea fracţiunilor uşoare; *19* — coloană pentru separarea isoprenului pur; *20* — rezervor pentru isopren.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.100

Cracarea termică a metil-pentenelor

Condițiile	Temperatura °C	Timpul de contact, s	Presiunea, at	Observații	Bibliografie
Viteza de volum 7 200—72 000h^{-1} gaz diluant: inert (propan) 2:1, sau vapori de apă (6:1)	600—700	0,05—0,5	2,5	3—10% mol. HBr	[65]
Diluant N_2 10:1	550—1 000 800	0,001—2 0,05	1	Conversia 71%; randamentul 46,7%; materia primă fracțiunea 60—80°C	[66, 67] [68]
Viteza de volum 10^3—10^6h^{-1} diluant abur: hidrocarbură 15:1	700—850	—	—		[69]
Diluant abur: hidrocarbură 4:2	750	0,015—0,2	0,3—1	Conversia 60—80%; randamentul 20%	—

Reacția decurge în fază lichidă la 200°C și circa 210 at. Din cauza reactivității alchililor de aluminiu, materia primă nu trebuie să conțină compuși polari și oxigen, pentru a evita consumul de catalizator. Se poate folosi o fracțiune C_3 care conține propan. Reacția este exotermă și trebuie asigurată preluarea căldurii de reacție. Conversia este de 60—90% cu randamente de 95%. Catalizatorul este foarte selectiv, singurul dimer format fiind 2-metil-1-pentenă.

După separarea prin vaporizare rapidă și după recircularea catalizatorului, dimerul este separat prin distilare în prezența unei hidrocarburi grele ca reziduu de blază pentru recirculare.

2-Metil-1-pentena obținută ca produs de vîrf este izomerizată pe catalizatori acizi în strat fix, la 150—300°C, cu viteze de volum de 0,5—150 l/l · h (lichid). Izomerizarea este complicată de unele reacții de polimerizare, în funcție de catalizatorul folosit, obținîndu-se randamente de 99% la conversii mari. Produsul de reacție, 2-metil-1-pentenă, separat prin distilare de izomerul inițial nereacționat este supus pirolizei la 650—800°C, cu timpi de staționare de 0,05—0,3 s, în prezența aburului și a acidului bromhidric. Alegerea unui catalizator adecvat evită formarea de compuși acetilenici. Conversiile ating 50% cu randamente de circa 70%. Din condensat se separă stratul apos de acid bromhidric care se recirculă, iar izomerul brut se purifică prin distilare.

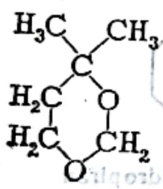
3) **Procedeul bazat pe izobutilenă.** *Reacţia de condensare.* Alchenele pot fi condensate cu formaldehida la temperaturi înalte, cu formare de alcooli nesaturaţi şi deplasarea adiacentă a dublei legături [71—73], în prezenţa acizilor minerali formîndu-se dioli şi 1,3-dioxani.

Spre deosebire de alte olefine, prin a căror condensare se formează atît compuşi din seria dioxanului cît şi din seria oxitetrahidropiranică [74, 75], izobutilena formează o singură serie, principalul reprezentat fiind 4,4-dimetil-1,3-dioxanul.

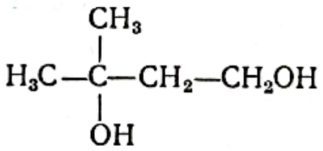
O cantitate însemnată de izobutilenă (23—25% faţă de izobutilena reacţionată) suferă hidratarea la alcool *terţ*-butilic [76].

La condensarea izobutilenei cu formaldehida, studiul analitic amănunţit a arătat formarea următorilor compuşi: compuşii numiţi din prima generaţie sînt cei cu o singură legătură C—C formată în reacţie. De la unii dintre aceştia, derivă compuşii din a doua generaţie şi din a treia generaţie care se formează prin reacţii succesive ale dublelor legături cu formaldehida [77], conform următoarelor scheme:

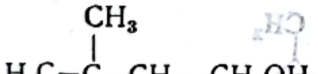
Compuşi din prima generaţie



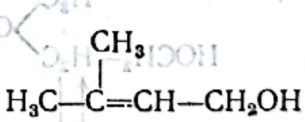
4,4-Dimetil-1,3-dioxan



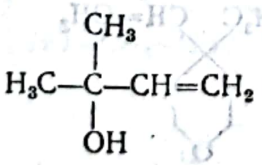
3-Metil-1,3-butandiol



3-Metil-3-buten-1-ol

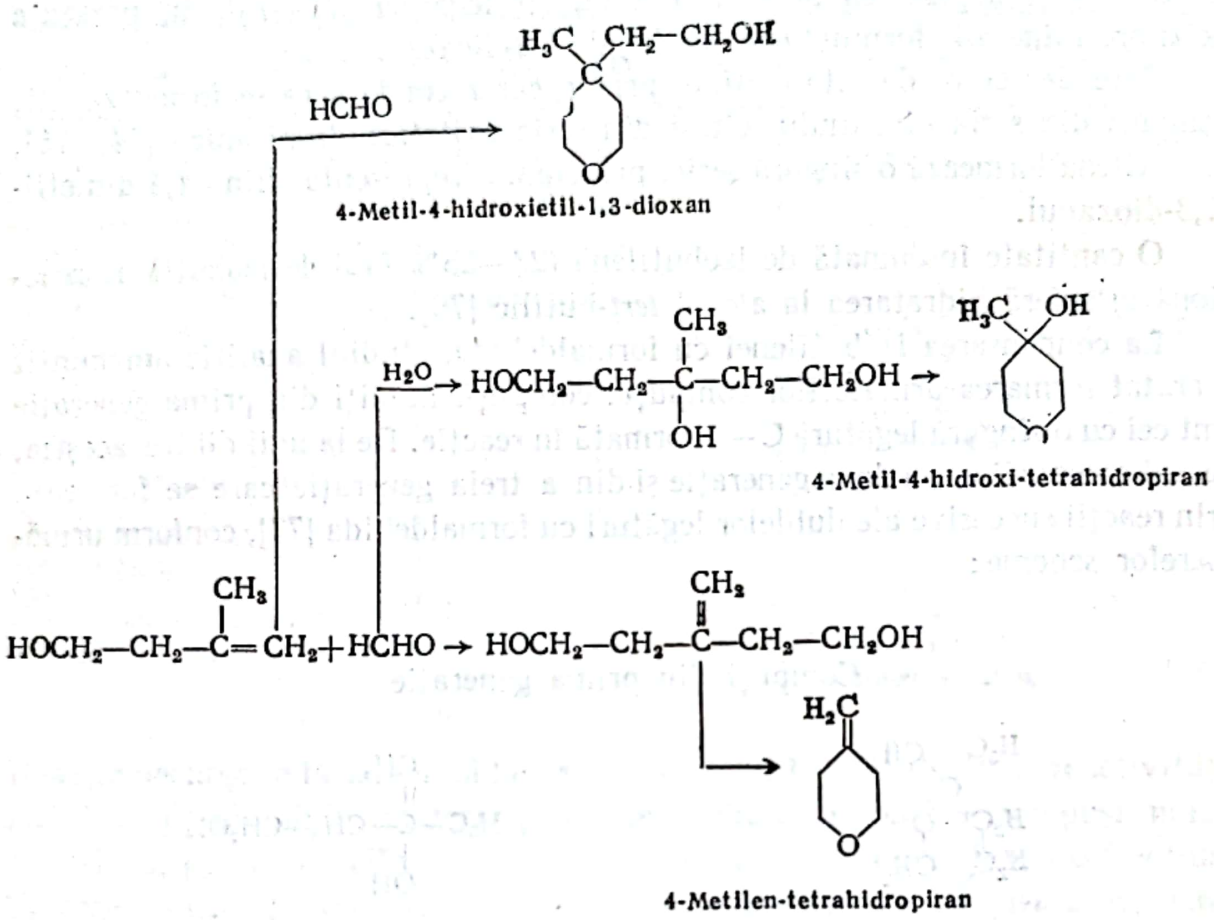


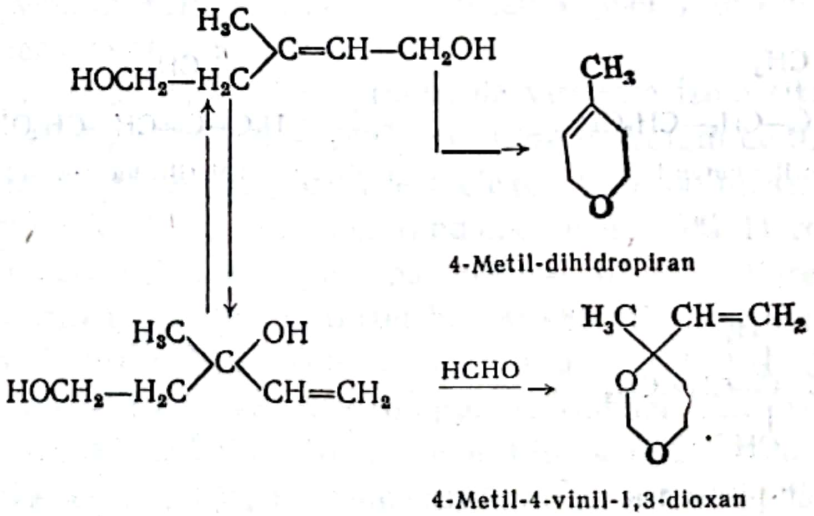
3-Metil-2-butilen-1-ol



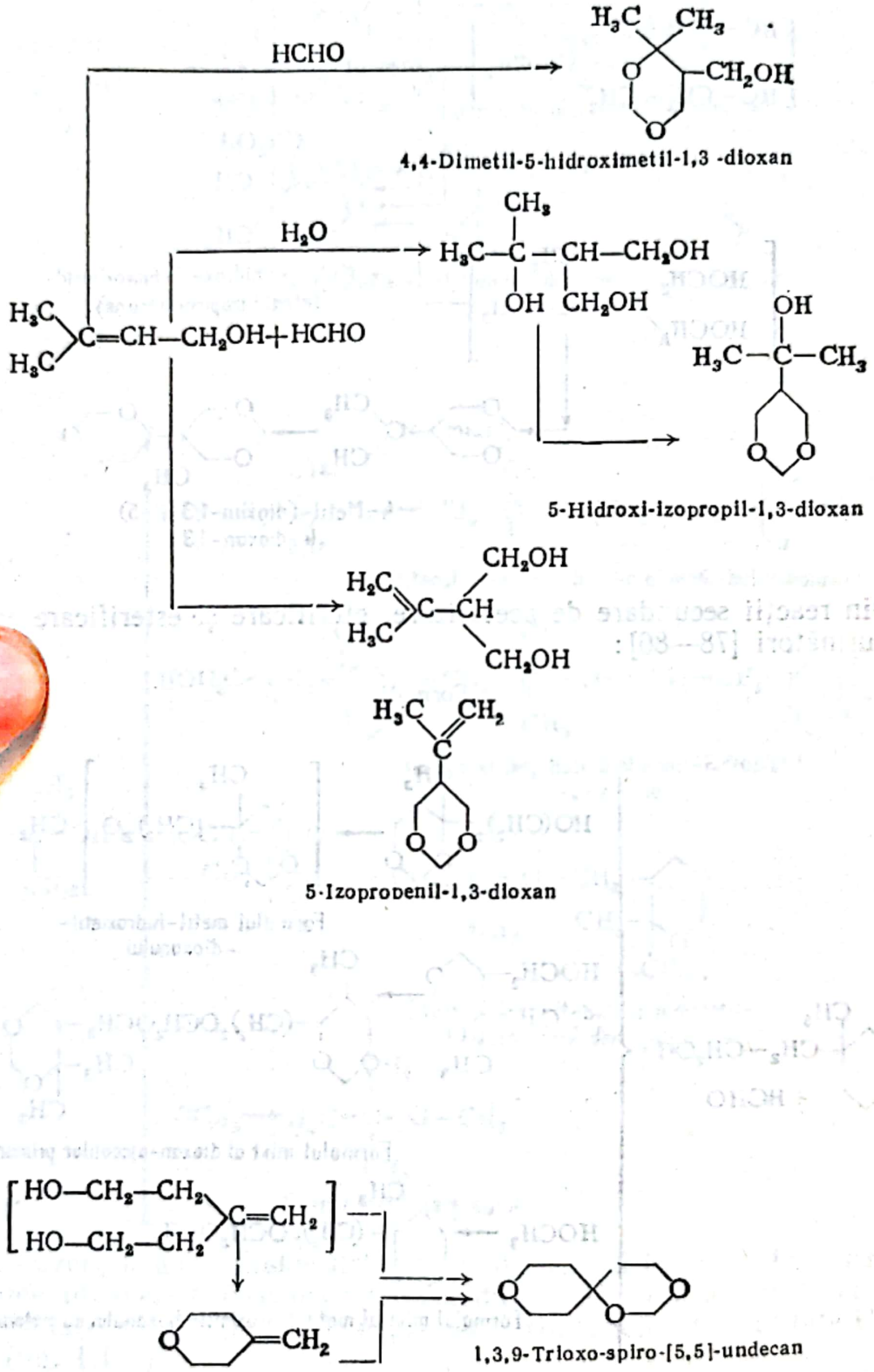
3-Metil-1-buten-3-ol

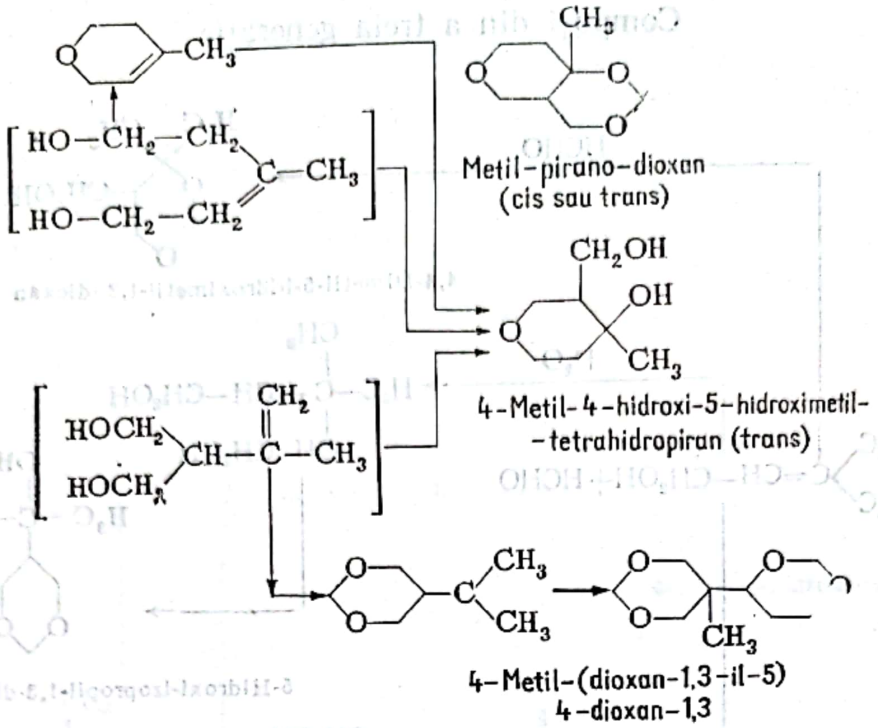
Compuşi din a doua generaţie



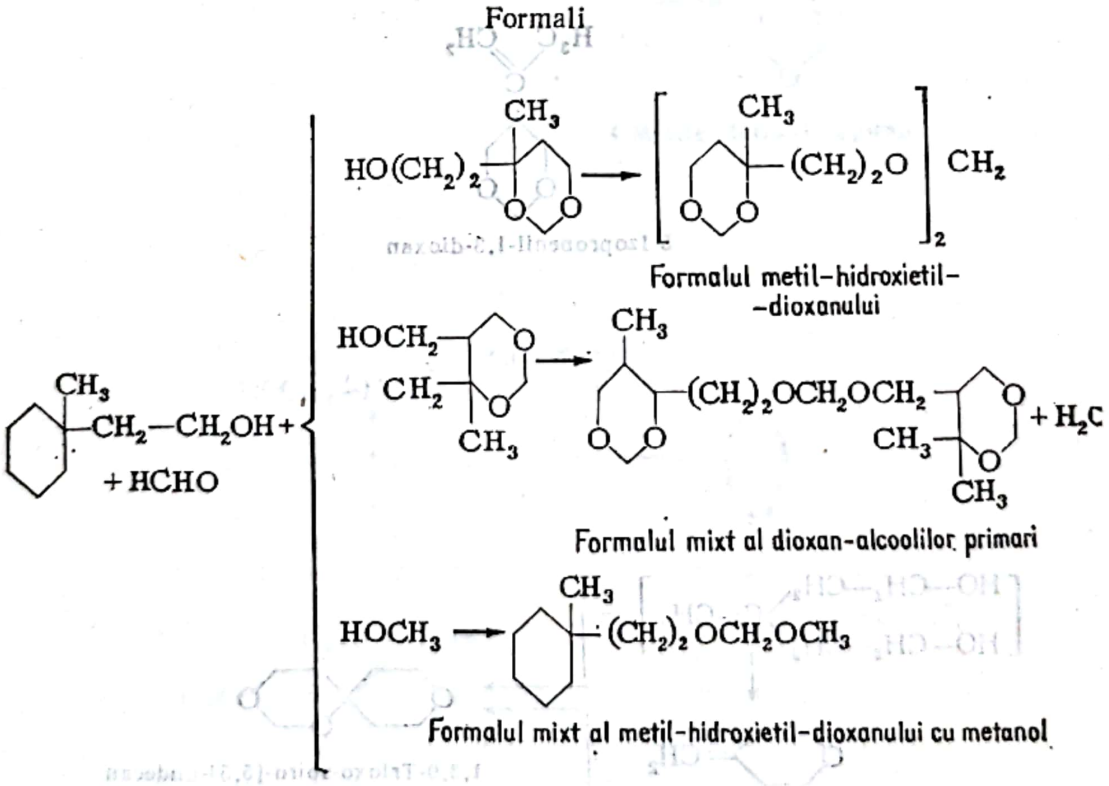


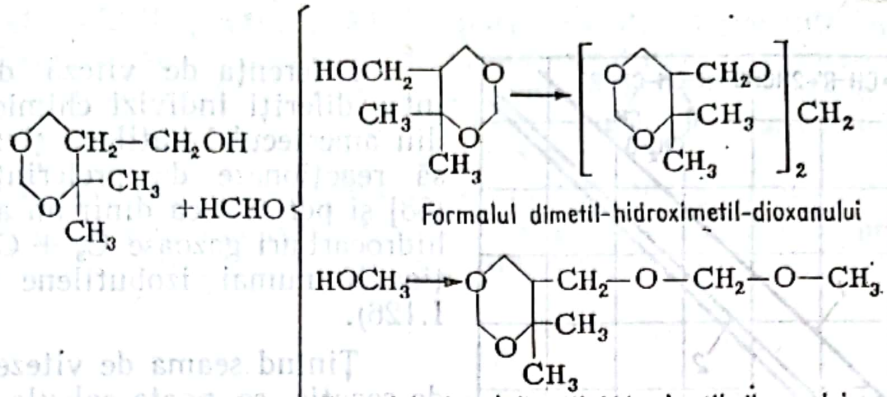
Compuşi din a treia generaţie





Din reacţii secundare de acetalizare, eterificare şi esterificare apar produşii următori [78—86]:

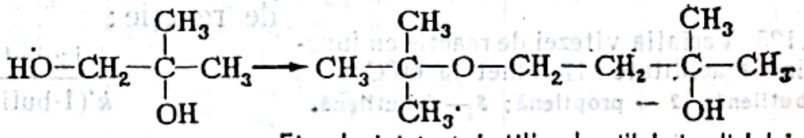




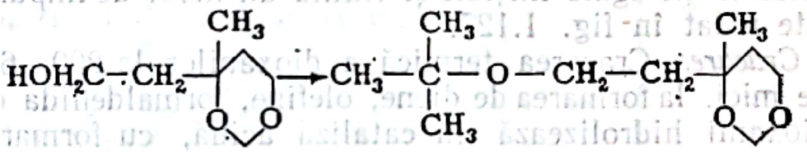
Formalul dimetil-hidroximetil-dioxanului

Formalul mixt al dimetil-hidroximetil-dioxanului cu metanol

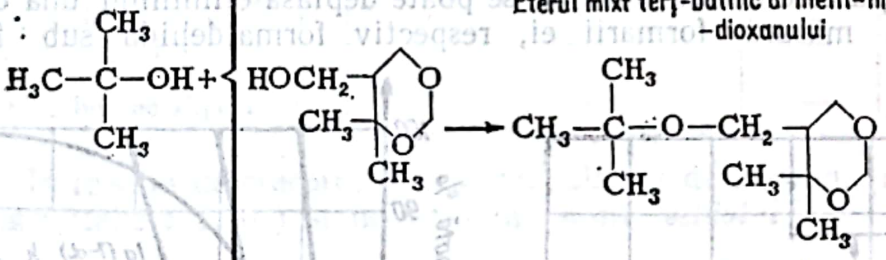
Eteri micşti



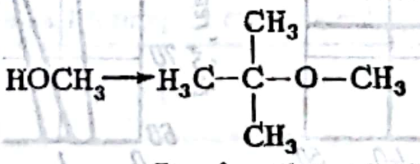
Eterul mixt terţ-butilic al metil-butandiolului



Eterul mixt terţ-butilic al metil-hidroxietil-dioxanului



Eterul mixt terţ-butilic al dimetil-hidroximetil-dioxanului



Eterul metil-terţ-butilic

Viteza de reacţie a diferitelor alchene este de ordinul 1 în raport cu alchena şi cu formaldehida şi creşte cu concentraţia acidului. Influenţa acidului nu corespunde unei relaţii simple ci trebuie exprimată prin funcţia de aciditate Hammett [87] (fig. I.125).

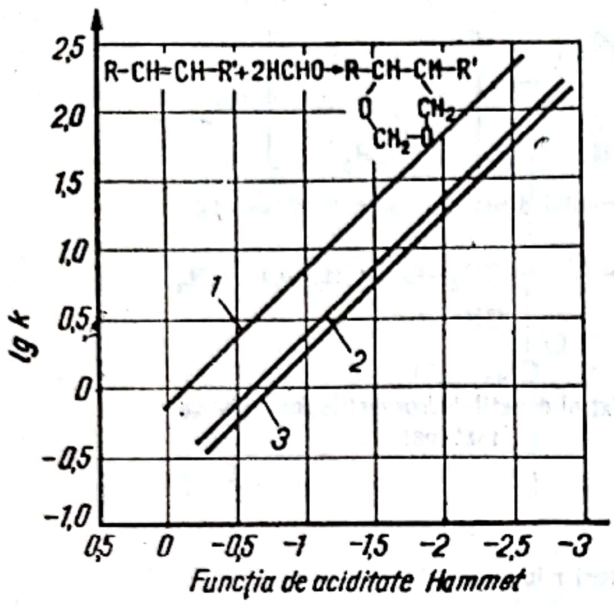


Fig. I.125. Variația vitezei de reacție cu funcția de aciditate Hammet la 60°C:
1 — 2-butilenă; *2* — propilenă; *3* — 1-butilenă.

Diferența de viteză de reacție între diferiți indivizi chimici face ca din amestecul 1-butilenă și 2-butilenă să reacționeze de preferință ultima [88] și permite ca dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase $C_3 + C_4$ să reacționeze numai izobutilene [89] (fig. I.126).

Ținînd seama de vitezele diferite de reacție, se poate calcula epuizarea izobutilenei conținută într-un amestec, astfel încît în dioxan să existe impurități pînă la un nivel bine determinat. Pentru amestecul 1-butilenă-izobutilenă, la care, raportul vitezelor de reacție:

$$\frac{k(\text{izobutilenă})}{k'(\text{1-butilenă})} = 100$$

la concentrații egale inițiale și fixînd un nivel de impurități $i = 0{,}01$, calculul este redat în fig. I.127.

Cracarea. Cracarea termică a dioxanilor la 200—600°C duce, cu randamente mici, la formarea de diene, olefine, formaldehidă etc. Ca toți acetalii, 1,3-dioxanii hidrolizează în cataliză acidă, cu formare de dioli și formaldehidă. Reacția este de echilibru și se poate deplasa eliminînd una dintre componente pe măsura formării ei, respectiv formaldehida sub formă

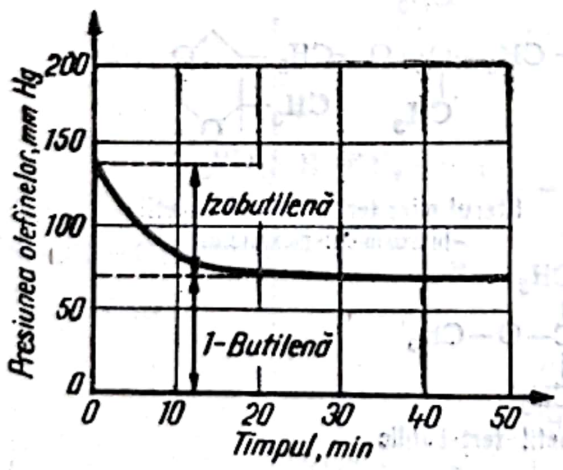


Fig. I.126. Condensarea izobutilenei în prezența 1-butilenei (30°C, funcție Hammet 1,14, volumul fazei apoase 425 cm³, volumul fazei gazoase 1670 cm³).

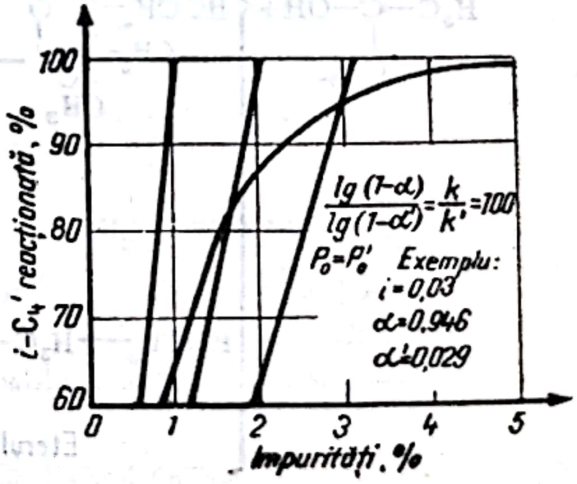


Fig. I.127. Calculul relației izobutilenă absorbită-produse secundare.

de formal volatil (metilal) [90]. O parte din diol trece într-un monoester metilic formîndu-se în paralel un alcool nesaturat şi isopren. Cu alcool *n*-butilic, formaldehida dă butilal cu temperatură de fierbere înaltă. În mediu acid, diolul se descompune rapid la isopren, care devine produsul principal al reacţiei [91, 92].

Obţinerea isoprenului prin cracarea catalitică a dimetil-dioxanului reprezintă calea cea mai interesantă. Pentru această fază s-au propus numeroşi catalizatori, dintre care cei mai importanţi sînt prezentaţi în tabela I.101.

Tabela I. 101

Catalizatorii pentru cracarea catalitică a 4,4-dimetil-1,3-dioxanului

Sistemul catalitic	Condiţiile de lucru	Conversia %	Randamentul, %	Bibliografie
Fosfat de bor pe silice	400°C, debit 250 mol/kcal·h	100	15	[93, 94]
Acid fosforic pe carbură de siliciu, cuarţ (20% greut.)	250°C, diluare cu gaz inert (azot, vapori de apă etc. 30—95%)	50	85	[95–100]
Acid fosforic pe suport	150—300°C, 1—2 at, diluare cu vapori de apă 1:1	50	95	[101–103]
Diferite suporturi, caolin, zgură etc.				[104]
Fosfaţi de calciu pe suport (catalizator KSD)	375°C, diluare cu vapori de apă	80	64—70	[105]
Fosfaţi de amine cu sodiu etc.	200—300°C	—	—	[106]
Cocs impregnat cu H_3PO_4	—	—	—	[107]
Silice impregnată cu H_3PO_4	—	—	—	[108]
Acid fosforic în amestec cu aluminiu sau borat organic	—	—	—	[109, 110]
Fosfat de bor pe suport	—	—	—	[111]

În reacţia de cracare se formează, alături de isopren, şi alţi produşi secundari (tabela I.102) şi un reziduu numit *rezidol II*.

Tabela I.102

Produşii secundari formaţi la cracarea catalitică a dimetil-dioxanului

Produsul	Cantitatea, %
Izobutilenă	6
3-Metil-3-butilenă-1-ol	2
Aldehidă α-metil-butirică	2
Aldehidă izovalerianică	0,3
4-Metil-2,3-dihidro-γ-piran	1
Metilen-4-tetrahidropiran	0,2
Metil-izopropil-cetonă	urme

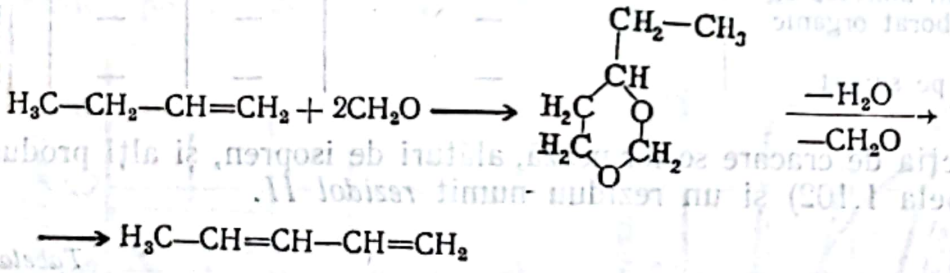
Scanned with OKEN Scanner

Reacţia de cracare catalitică pe catalizatorii acizi redaţi în tabela I.101 decurge după un mecanism ionic, dioxanul fiind adsorbit pe locurile acidice ale catalizatorului, iar viteza de reacţie depinzînd de aciditatea totală [112].

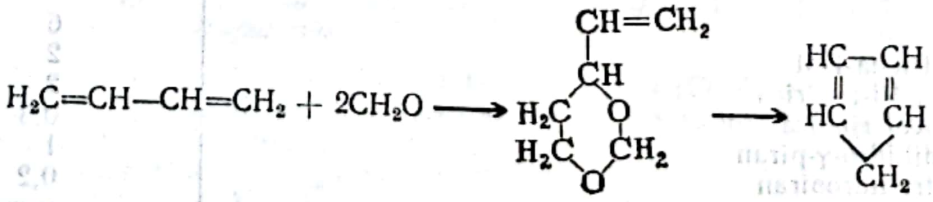
În literatura de specialitate sînt descrise unele scheme de principiu ale unor instalaţii industriale de obţinere a isoprenului bazat pe acetilenă [113,114].

Procedeul foloseşte drept materii prime principale izobutilena şi formaldehida. Din considerente tehnice şi de cinetică este utilă întrebuinţarea unei concentraţii cît mai mari de formaldehidă, deoarece se adaugă şi problema concentrării formaldehidei formate din reacţia de cracare. Cum în mod obişnuit concentraţia comercială uzuală este de 37—40% cu cîteva procente de metanol (pentru stabilizare şi evitarea polimerizării) apare necesară fabricarea formaldehidei în cadrul complexului de sinteză a isoprenului. Se pot realiza, astfel, concentraţii cît mai mari, cu folosirea unei singure instalaţii de concentrare.

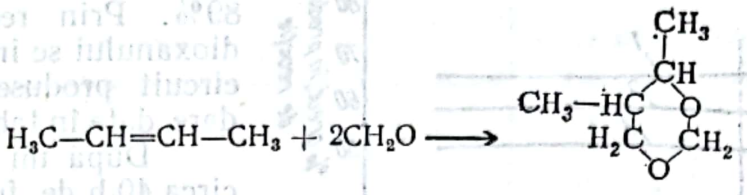
Izobutilena poate avea practic orice concentraţie. Se indică posibilitatea folosirii atît a fracţiunilor C_4, provenite de la cracarea catalitică, cu 15—18% izobutilenă, cît şi a fracţiunii C_4, de la cracarea cu abur, cu 35—45% izobutilenă, după separarea butadienei pînă la sub 1%. Compoziţia fracţiunii utilizate determină gradul de epuizare în izobutilenă, astfel încît formarea de 4-etil-1,3-dioxan din 1-butilenă să fie minim. Această impuritate conduce în cursul cracării la formarea de piperilenă:



Butadiena reacţionează în mod asemănător cu formare de vinil-dioxan, care prin cracare trece în ciclopentadienă:



2-Butilena formează 4,5-dimetil-dioxan, care se descompune prin cracare într-un amestec de isopren și piperilenă:



Se folosește un exces de circa 100% formaldehidă, sub formă de soluție 30—40%; la concentrații prea mici se formează cantități excesive de alcool *terț*-butilic, iar la concentrații prea mari apar produse grele. Cantitatea de acid (sulfuric sau fosforic) este de circa 5% pentru a obține o viteză de reacție suficientă, a realiza o selectivitate optimă și a permite o separare ușoară a produselor.

Temperatura de reacție este cuprinsă între 55 și 75°C. Se lucrează la presiuni superioare celei atmosferice, pînă la 15 at, și se preferă presiuni la care fracțiunea C_4 să fie lichidă. Se realizează astfel, atît o viteză de reacție mai mare cît și extracția a 4,4-dimetil-dioxanului cu hidrocarburile lichide, evitînd acțiunea hidrolizantă a soluției acide [115, 116]. Acest considerent a dus la elaborarea unei variante în care soluția de formaldehidă este adusă în contact cu izobutilena într-o coloană pulsatoare în care faza organică constă din izobutilenă într-un dizolvant inert (chiar fracțiunea C_4) circulînd în contracurent [117].

Produsele de reacție se separă într-o fază organică, conținînd 4,4-dimetil-1,3-dioxanul, și o fază apoasă care este readusă la concentrația inițială de formaldehidă și apoi se recirculă. Faza organică se supune unei neutralizări, unei evaporări rapide pentru recuperarea hidrocarburilor netransformate, iar reziduul este distilat în vid pentru obținerea dimetil-dioxanului pur. În această etapă se separă reziduul, așa numitul rezidol I.

Dimetil-dioxanul este supus cracării catalitice. Pentru această fază, endotermă, în care se formează produse secundare care pot acoperi catalizatorul dezactivîndu-l rapid, s-au studiat mai multe tehnologii. Reactorul cu strat fix necesită, din cauza dezactivării rapide, o regenerare a catalizatorului în condiții severe de coroziune și operare ciclică. Reactorul în strat fluidizat este prea complex din cauza problemelor de regenerare și aport termic.

Soluția favorabilă pare a fi cea a stratului mobil, care permite o funcționare adiabatică.

Drept catalizator servește acidul fosforic pe carbură de siliciu sau pe rutil; el are o bună rezistență mecanică și cocsul format se desprinde ușor de pe el, datorită proprietăților abrazive ale suportului. Catalizatorul este regenerat continuu prin injectare de acid fosforic.

Cracarea are loc în prezența vaporilor de apă (30—60%) și la temperaturi de 200—300°C.

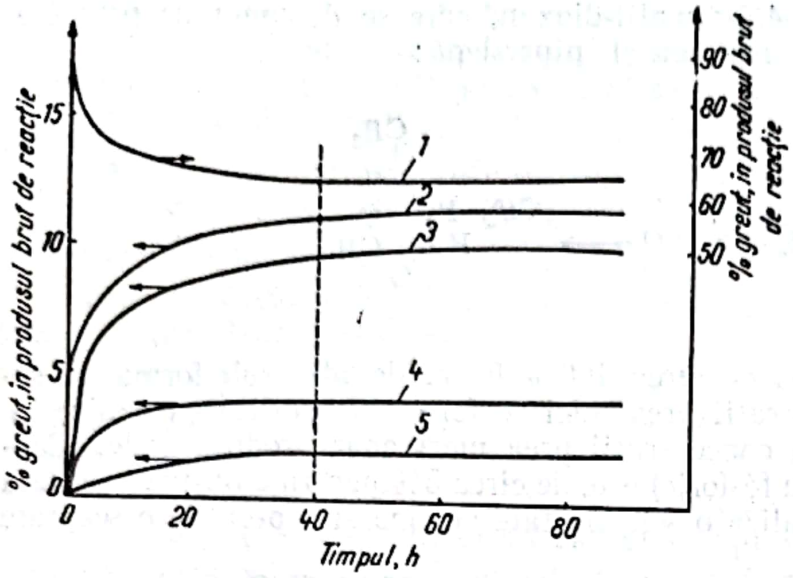


Fig. I.128. Variația compoziției în dimetil-dioxan în funcție de timp:

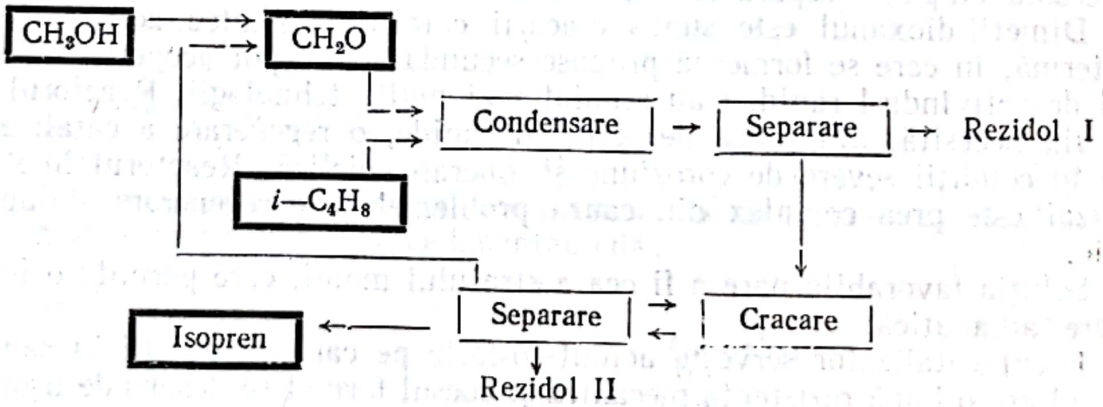
1 — 4,4-dimetil-dioxan; *2* — metil-hidropiran; *3* — 4,5-dimetil-dioxan; *4* — metil-butanol; *5* — alte substanțe.

Se lucrează la conversii de 40—50% cu randamente în isopren de 89%. Prin recircularea dioxanului se introduc în circuit produsele secundare date în tabela I.102.

După un timp de circa 40 h de funcționare se ajunge la un regim de echilibru considerat acceptabil (fig. I.128). Optimizarea parametrilor depinde de costul utilajului (scăderea vitezei de volum mărind volumul reactorului) de consumul de utilități și de cel al materiilor prime (prin modificarea randamentului).

Produsul care iese din reactor este răcit rapid la 20°C, prin amestecare intimă cu un efluent apos condensat. Această fază apoasă, care se separă prin decantare de faza organică, este răcită și recirculată cu viteză mare la amestecare, după eliminarea cotei corespunzătoare aportului reactorului. Faza organică se distilă, pentru separarea dioxanului nereacționat, a rezidolului II și a izobutilenei. Se obține isopren cu o puritate foarte mare.

Faza apoasă se tratează în instalația de concentrare pentru recuperarea formaldehidei. Schema de principiu a acestui procedeu este următoarea:



Nu se dau condițiile speciale pentru materiile prime, ca de exemplu fracțiunea C_4, se indică însă [113, 114] folosirea unor compoziții cu ajutorul cărora se obțin rezultate foarte bune (tabela I.103).

Tabela I.103

Compoziția fracțiunii C_4, în %

Componentele	La cracare catalitică	La cracare cu abur
Propan	1,5— 1,1	1,2
Propilenă	1,0— 1,7	
Izobutan	26,0—29,0	0,8
n-Butan	14,3—14,0	1,3
Izobutilenă	18,7—15,3	33,6
1-Butilenă	13,0—13,4	49,4
2-Butilenă	26,0—26,4	13,5
Butadienă	0,3— 0,1	1,2
Pentan-pentene	0,3— 1,0	—

Singura condiție menționată este nivelul redus al concentrației butadienei.

Produsele secundare pot reprezenta pînă la 25% față de isopren. Rezidolul I este un lichid clar, cu temperatură de congelare joasă, saturat, cu numeroase grupe hidroxilice. În prezent se folosește drept combustibil, propunîndu-se pentru viitor aplicații în domeniul rășinilor, descompunere catalitică la isopren etc.

Caracteristicile sale sînt următoarele:

— intervalul de distilare, °C	150 — 425
— densitatea, g/cm³	1,107 — 1,135
— viscozitatea la 50 °C, cP	13,5 — 17,5
— temperatura de curgere, °C	—36 ... +42
— indicele de hidroxid	60 — 135
— cifra de brom	1,5 — 14

iar circa 30% este constituit din alcooli dioxanici superiori.

Rezidolul II (circa 8% față de isopren) este constituit din produse grele, colorate, cu numeroase duble legături, provenite în special din polimerizarea isoprenului (printre ei s-a identificat limonenul), care se folosesc drept combustibili, urmărindu-se posibilitatea utilizării ca uleiuri sicative.

Schema tehnologică a instalației este reprezentată în fig. I.129.

4) **Procedee bazate pe hidrocarburi C_5.** Sinteza isoprenului prin dehidrogenarea catalitică a izopentanului este asemănătoare obținerii butadienei [118].

Se folosesc aceleași instalații, catalizatori, condiții de lucru; utilajele sînt aceleași pentru ambele fabricații, ajungîndu-se chiar la producerea lor simultană în aceeași instalație. Ca atare, în cele ce urmează nu vor fi descrise decît acele părți comune fabricațiilor de isopren și butadienă, discutîndu-se aspectele diferite.

Pentru sinteza isoprenului din izopentan s-au elaborat numeroase variante, în funcție de materia primă supusă dehidrogenării.

Scanned with OKEN Scanner

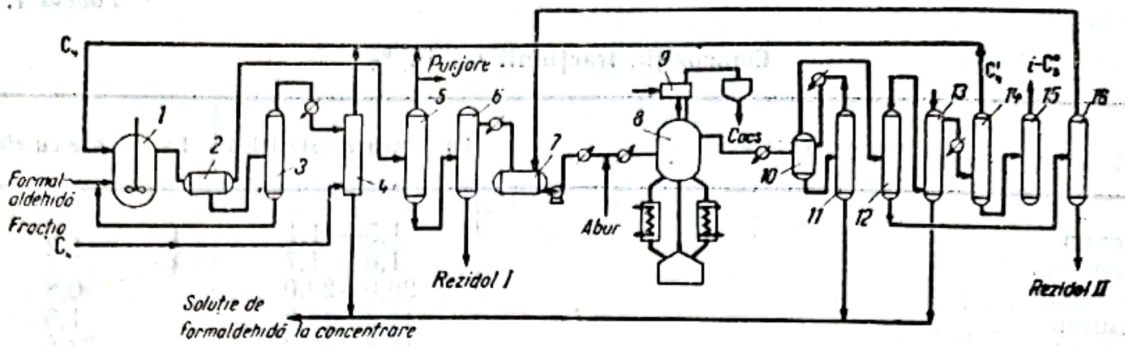
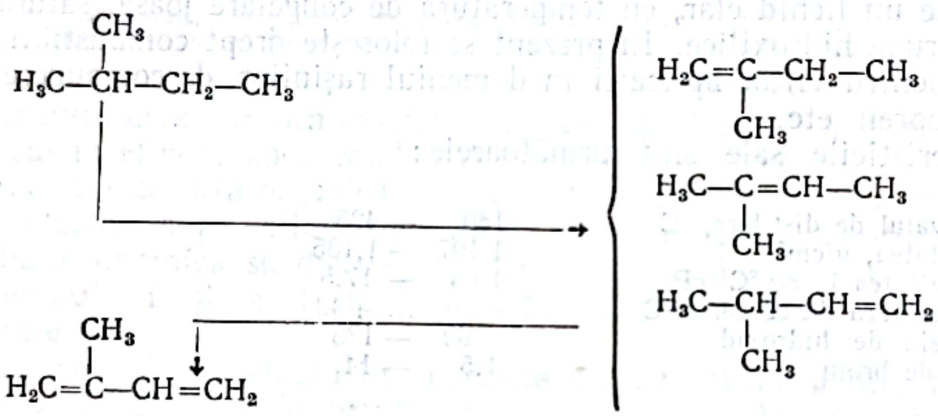


Fig. I.129. Schema tehnologică a instalației de obținere a isoprenului bazat pe procedeul C_4: *1* — reactor pentru sinteza dimetil-dioxanului; *2* — decantor; *3* — coloană de distilare a fazei apoase; *4* — coloană de extracție a fracțiunii C_4; *5* — coloană de detentă; *6* — coloană de distilare în vid a fazei organice; *7* — rezervor pentru dimetil-dioxan; *8* — reactor de cracare; *9* — vas pentru regenerarea catalizatorului; *10* — rezervor-separator de produse de cracare; *11* — coloană de distilare a fazei apoase; *12* — coloană de separare a fazei organice; *13* — coloană de spălare; *14* — coloană de separare a izobutilenei; *15* — coloană de separare a isoprenului; *16* — coloană de recuperare a dimetil-dioxanului din rezidol II.

Reacțiile principale sînt următoarele:



(34)

Ca și butadiena, obținerea isoprenului direct din izopentan decurge prin intermediul metil-butilenelor.

Concentrațiile de echilibru termodinamic calculate [49] pentru amestecul izopentan — izopentene — isopren sînt prezentate în tabela I.104 și

Tabela I.104

Concentrațiile de echilibru i-C_5 — i-C_5' — i-C_5''

Temperatura °C	i-C_5			i-C_5'			i-C_5''		
	1,0	0,3	0,2	1,0	0,3	0,2	1,0	0,3	0,2
450	76,68	58,20	50,60	24,11	41,04	48,92	0,21	0,76	1,08
500	54,20	30,90	24,00	44,91	65,90	71,19	0,89	3,20	4,81
550	33,07	14,0 0	9,70	63,90	75,80	75,45	3,03	10,20	14,85
600	16,72	5,36	3,01	74,54	70,43	64,94	8,74	24,21	32,05
650	7,41	1,99	0,85	72,81	54,30	54,10	19,78	43,71	54,05

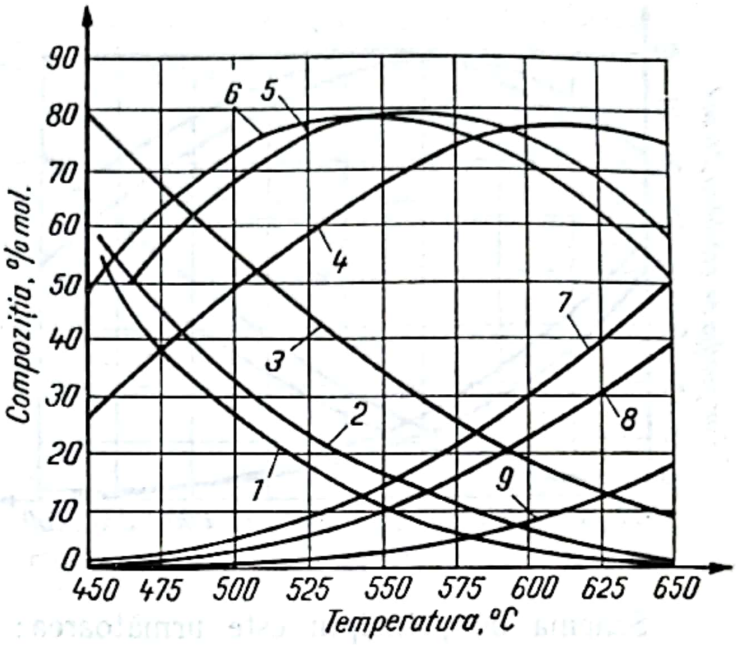


Fig. I.130. Compoziția de echilibru a hidrocarburilor în funcție de temperatură:

1, 2, 3 — izopentan la 0,2 respectiv la 0,3 și 1,0 at; *4, 5, 6* — izopentene la 0,2 respectiv la 0,3 și 1,0 at; *7, 8, 9* — isopren la 0,2 respectiv la 0,3 și 1,0 at.

în fig. I.130. Se vede că formarea isoprenului este favorizată de reducerea presiunii și de ridicarea temperaturii.

Pentru dehidrogenarea unor amestecuri izopentan-izopentene, concentrațiile de echilibru sînt date în tabela I.105 și fig. I. 131.

Tabela I.105

Concentrațiile de echilibru la 0,2 at

Temperatura °C	Raportul inițial $i\text{-}C_5' - i\text{-}C_5$, % greut.								
	Izopentan			Izopentene			Isopren		
	20 : 80	30 : 70	40 : 60	20 : 80	30 : 70	40 : 50	20 : 80	30 : 70	40 : 60
450	42,75	38,52	34,12	55,33	59,05	62,90	1,92	2,43	2,98
500	19,98	17,60	15,52	13,41	75,00	76,00	6,61	7,40	8,48
550	7,95	7,05	6,27	75,04	73,90	72,92	17,01	19,05	20,89
600	2,70	2,46	2,30	61,50	69,00	58,00	35,80	37,54	39,70
650	0,84	0,77	0,66	42,06	40,23	39,74	57,10	59,00	60,60

După cum reiese din aceste date, ridicarea concentrației izopentenelor în alimentare mărește considerabil conversia la isopren. Pe această bază se pot realiza procese de dehidrogenare simultană, cu eficacitate mare.

Scanned with OKEN Scanner

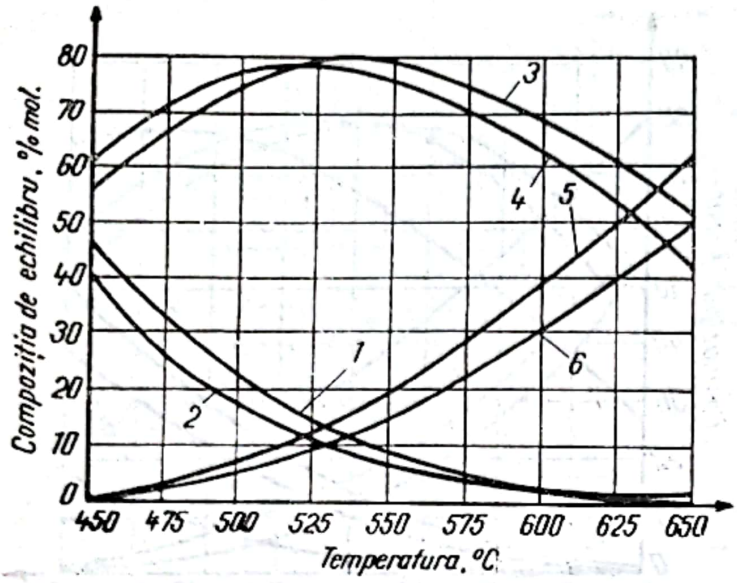
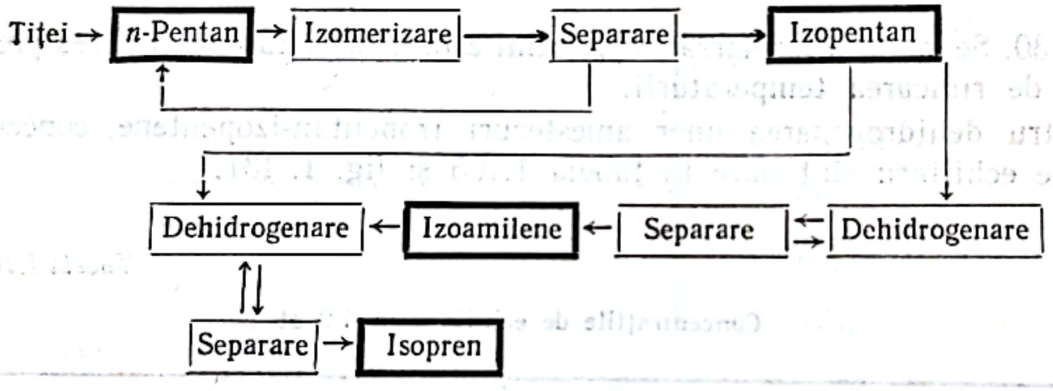


Fig. I.131. Compoziția de echilibru a unor amestecuri de hidrocarburi:

1,2 — izopentan la 0,2 respectiv 0,3 at; *3,4* — izopentan la 0,2 respectiv 0,3 at; *5,6* — isopren la 0,2 respectiv 0,3 at.

Schema de principiu este următoarea:



Procedeul în două faze. Procedeul este asemănător celui de fabricare a butadienei din butan în două faze.

La dehidrogenarea izopentanului la izopentene, se lucrează în mod obișnuit la 550—600°C și 25—175 mm Hg, cu viteze de volum de 0,7—2 h^{-1} (lichid). Se formează și mici cantități de isopren. Condițiile de reacție și influența parametrilor este asemănătoare celei descrise la treapta I de dehidrogenare a *n*-butanului [120—126]. Distribuția produselor complexe formate este independentă de presiune și conversie (tabela I.106), ca și de materialul de construcție [127—129]. O compoziție tipică de produs după separarea izopentanului este dată în tabela I.107.

Separarea izopentenelor. Produsul de dehidrogenare al primei etape de dehidrogenare conține cele trei metil-butilene izomere, isopren, izopentan, nereacționat și produșii formați prin izomerizare și dehidrogenarea lor. De asemenea, apar numeroase alte hidrocarburi care provin din reacții de cracare și de dehidrogenare.

Tabela 1.106

Distribuţia izomerilor izopentenici

Temperatura, °C	2-Metil-2-butilenă	2-Metil-1-butilenă	3-Metil-1-butilenă [1]
500	100	50	16
520	100	54	18
550	100	55	16
580	100	56	14

[1]) Se consideră 2-metil-2-butilena = 100

Pentru separare, simpla rectificare este puţin utilizată, deoarece pe lîngă complexitatea amestecului, care conţine hidrocarburi cu temperaturi de fierbere apropiate, se formează şi numeroşi azeotropi.

Se pot obţine izopentene de puritate avansată prin extracţia fracţiunii C_5 cu un acid sulfuric de 65%; extractul acid este separat şi supus unei extracţii cu hidrocarburi grele (parafine $C_6 - C_{10}$) în cantitate mai mare, astfel încît distribuţia între cele două faze să fie avantajoasă extracţiei izopentenelor [130, 131]. Supunînd extracţiei fracţiunea C_5 cu 25—45% izopentene, de compoziţie complexă, în condiţiile din tabela I.108, se obţin purităţi avansate cum reiese din tabela I.109.

Tabela 1.107

Produse formate la dehidrogenare

Produsul	Cantitatea, % greut.
Izoamilene, total	80,6
Isopren	4,7
n-Amilene	0,9
Piperilenă	0,4
n-Pentan	1,1
Butilene	1,6
Butan	1,6
Propilenă	0,7
Propan	0,6
Etilenă	0,1
Metan, etan	3,2
Hidrogen	3,2
Cocs	0,9

Schema unei instalaţii pentru separarea izopentenelor, cu concentraţie mare, prin extracţie cu acid sulfuric este reprezentată în fig. I.132.

Tabela 1.108

Condiţiile extracţiei cu acid sulfuric concentrat

Caracteristicile	Treapta I, extracţia cu acid	Treapta II, extracţia cu hidrocarburi
Temperatura, °C	20	40
Timpul de amestecare, min	10	10
Timpul de separare, min	20	20
Raportul acid : hidrocarbură	0,3	—
Raportul hidrocarbură : acid	—	1,62

Tabela I.109

Separarea izopentenelor prin extracţie cu acid sulfuric concentrat

Componentele	Alimentarea % greut.	Hidrocarbura % greut.	Produsul % greut.
Hidrocarburi C_4	0,9	1,1	—
Izopentan	25,9	31,2	0,5
n-Pentan	7,6	9,2	0,2
1-Pentenă	5,1	6,2	0,1
2-Pentenă	18,6	22,5	0,1
Izopentene	41,3	29,1	98,9
Hidrocarburi C_{6+}	0,6	0,7	—

Izopentenele terţiare pot fi extrase din amestecuri prin hidratare selectivă pe cationiţi [132].

Dehidrogenarea izopentenelor la isopren. În treapta a doua se folosesc catalizatorii uzuali de la obţinerea butadienei din butilene, în condiţiile obişnuite pentru butadienă.

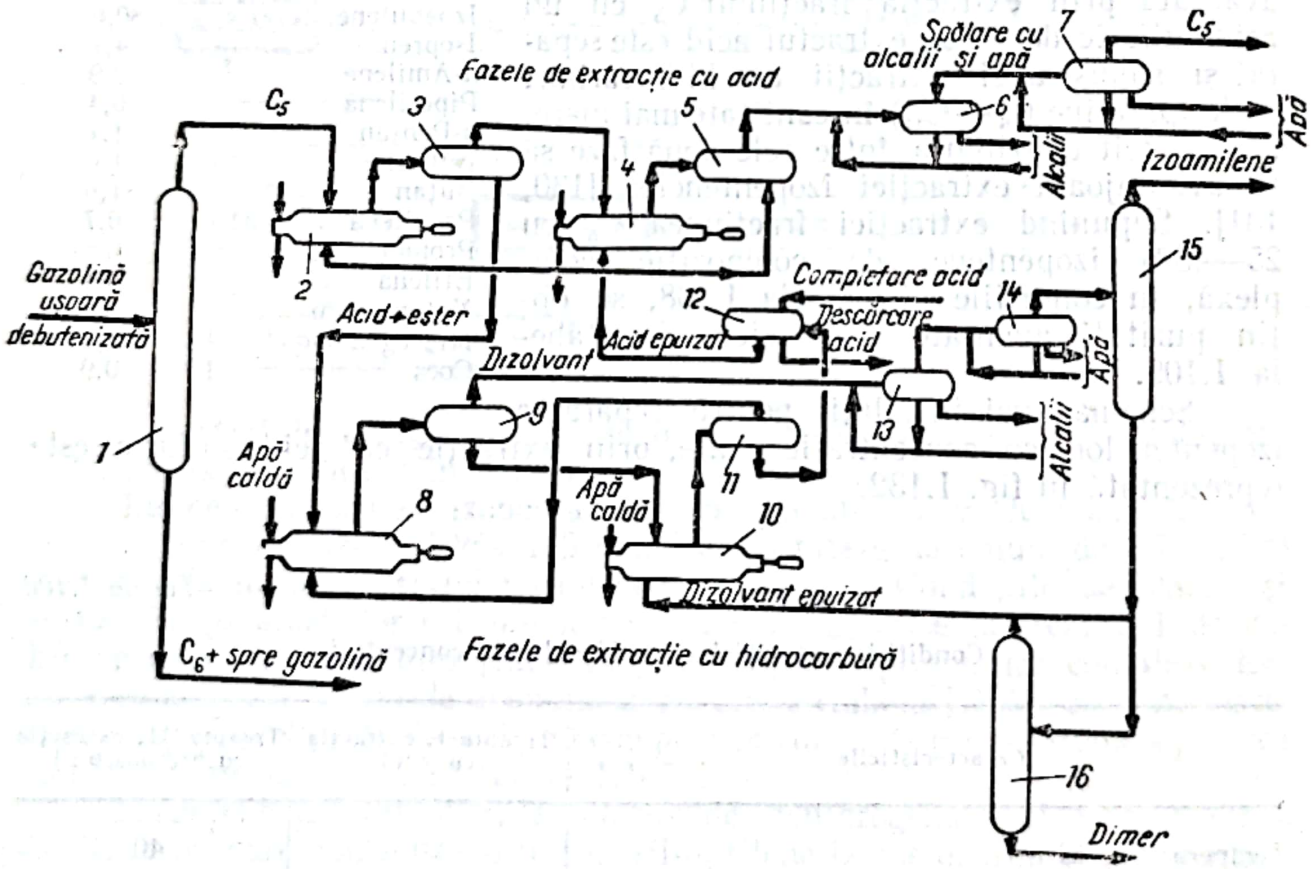


Fig. I.132. Schema tehnologică a instalaţiei de separare a izoamilenelor:
1 — coloană pentru fracţionarea gazolinei; *2, 4, 8, 10* — vase de contactare; *3, 5, 9, 11, 12* — vase de decantare; *6, 13* — vase de amestecare; *7, 14* — vase de separare; *15* — coloană pentru distilarea izoamilenelor; *16* — coloană pentru recuperarea dizolvantului.

Bilanţul izopentenelor transformate în isopren este dat în tabela I.110.

Studiul cineticii dehidrogenării izopentenelor individuale la isopren a arătat că 2-metil-2-butilenele se dehidrogenează cu viteze maxime (tabela I.111) [140].

Dehidrogenarea într-o singură treaptă. În fig. I.133 este reprezentată schema unei instalaţii de dehidrogenare [141]. Alimentarea constă din izopentan sau amestec izopentan-izopentene, la care se adaugă produsul recirculat de la separare. Amestecul este vaporizat prin schimb de căldură cu un curent de ulei cald şi adus la temperatura de reacţie într-un cuptor cu flacără. După ce trece prin reactorul de dehidrogenare în funcţiune (celelalte fiind în regenerare), efluentul este răcit prin contact direct cu un curent de ulei de răcire, comprimat şi trecut la secţia de recuperare a fracţiunii C_5. Sistemul de recuperare constă din sistemul de coloane de absorbţie-desorbţie-debutanizare, după care produsul trece la secţia de separare a isoprenului. Fracţiunea se separă în isopren de înaltă puritate, piperilenă şi reciclu izopentan-izopentenă.

Tabela I.110

Izopentene transformate

Componentele	Cantitatea, %
Isopren	87,9
Piperilenă	0,5
n-Pentene	1,3
Izopentan	0,7
n-Butilene	0,7
Etilenă	0,2
i-Butilene	0,6
Hidrogen	3,3
$CO + CO_2$	2,4
Compuşi carbonilici	1,3
Cocs	1,1

Tabela I.111

Constantele reacţiilor de dehidrogenare a izopentenelor

Temperatura °C	Coeficientul de absorbţie		3-Metil-1-butilenă			2-Metil-1-butilenă			2-Metil-2-butilenă		
	C_5H_8	H_2	k[1])	E[2])	$\lg k_0$	k	E	$\lg k_0$	k	E	$\lg k_0$
560	3,55	0,8	5,13	29,9	6,18	5,92	22,1	6,55	7,39	21,1	6,36
580	2,86	0,8	6,90	—	—	8,32	—	—	9,39	—	—
590	2,6	0,8	7,90	—	—	9,36	—	—	10,93	—	—
600	2,4	0,8	9,03	—	—	10,93	—	—	3,29	—	—

[1]) k este constanta de viteză, în $cm^3 \cdot min/cm^3$.
[2]) E este energia de activare, în kcal/mol.

Se lucrează la 550—650°C, la viteze de volum (lichid) de 1,5—3,5 h^{-1}. Cum în reacţiile de producere a dienelor, echilibrul şi selectivitatea sînt favorizate de presiuni joase, se preferă presiuni de 200—250 mm Hg.

Pentru un catalizator dat, creşterea temperaturii medii de lucru determină creşterea cantităţii de isopren, dispariţia izopentanului, formarea de cocs şi de gaze. La temperaturi excesive cresc şi degradările termice în preîncălzitoare, schimbătoare etc. Echilibrul monoolefine $\rightleftarrows$ diolefine este favorizat de temperaturi înalte.

Mărirea vitezei de volum are un efect contrar. Presiunea are un efect mai complex (fig. I.134). La presiuni joase este favorizată formarea de iso-

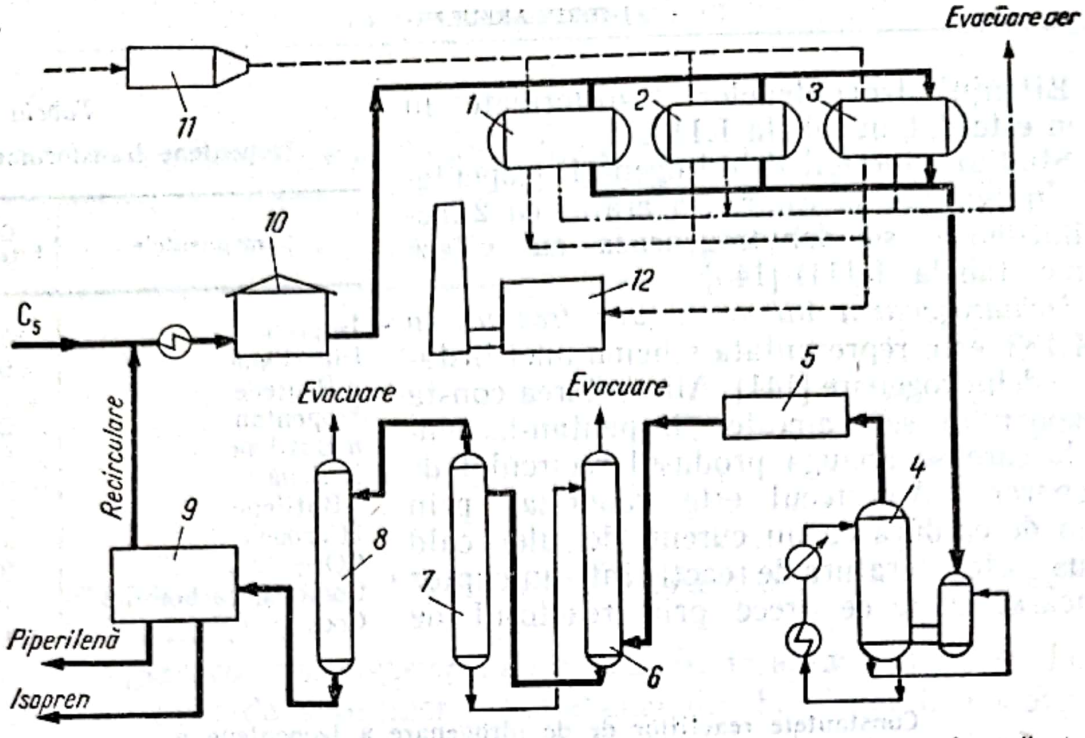


Fig. I.133. Schema tehnologica a instalației de dehidrogenare într-o singură treaptă: *1, 2, 3* — reactoare de dehidrogenare; *4* — răcitor; *5* — compresor; *6* — coloană de absorbție; *7* — coloană de desorbție *8* — coloană de debutanizare; *9* — instalație de purificare a isoprenului; *10* — încălzitor de izopentan; *11* — încălzitor de aer; *12* — boiler; linia continuă — circuitul hidrocarburilor; linia întreruptă — circuitul aerului.

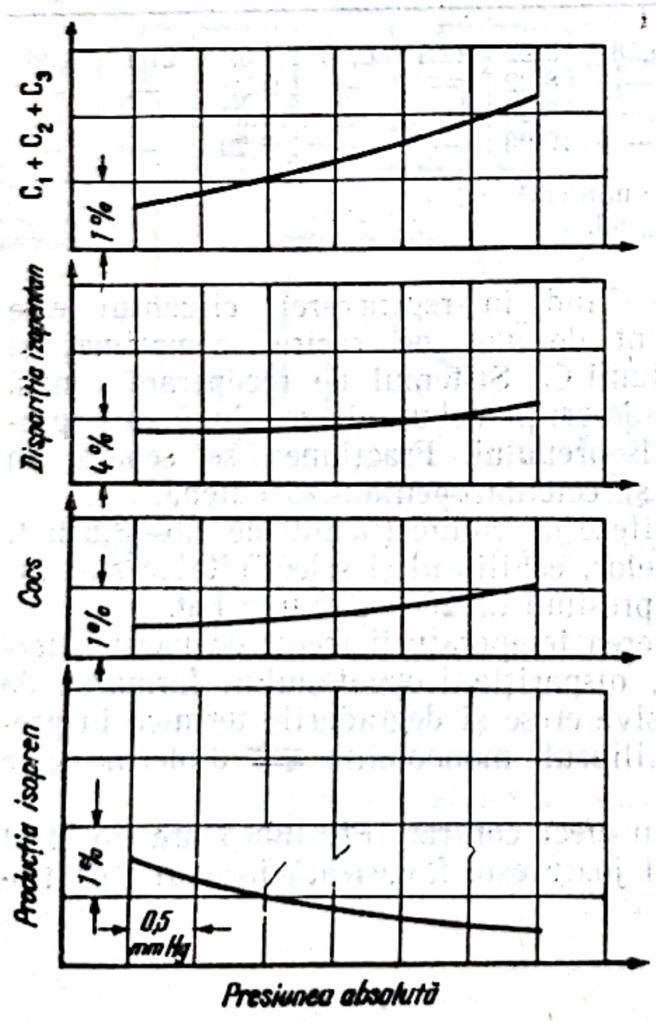


Fig. I.134. Influența presiunii absolute asupra dehidrogenării într-o singură treaptă.

pren. Pe măsura ridicării ei scade cantitatea de isopren, în timp ce formarea de gaze, cocs şi dispariţia izopentanului sînt favorizate.

În tabela I.112 se prezintă unele date privind obţinerea isoprenului din izopentan.

Tabela I.112

Obţinerea isoprenului din izopentan

Componentul	Alimentare, % greut.			Produse de reacţie total % greut.	Combustibil gazos % greut.	Piperilenă produsă % greut.	Isopren produs % greut.
	Proaspătă	Recirculată	Totală				
Hidrogen	—	—	—	1,0	3,9	—	—
Metan	—	—	—	0,6	2,4	—	—
Etilenă	—	—	—	0,7	2,7	—	—
Etan	—	—	—	0,7	2,7	—	—
Propilenă	—	—	—	1,4	5,5	—	—
Propan	—	—	—	0,7	2,7	—	—
Butan	1,2	—	0,3	1,2	4,7	—	—
Butilene	—	—	—	2,2	8,7	—	—
Butadiene	—	—	—	0,2	0,8	—	—
Izopentan	94,9	74,1	79,3	55,8	2,4	—	—
Izopentene	—	22,1	16,6	17,1	0,4	1,4	0,2
Isopren	—	0,4	0,8	12,1	0,4	—	46,1
n-Pentan	3,9	1,1	1,8	0,8	—	—	—
n-Pentene	—	2,3	1,7	1,7	—	—	—
Piperilenă	—	—	—	2,0	—	7,9	—
C_{6+}, cocs, C şi H_2O	—	—	—	1,8	—	—	—

Folosirea ca materie primă a unei fracţiunii C_5 care provine de la cracarea catalitică este ilustrată în tabela I.113.

Fracţiunea de piperilenă (cu isopren) poate fi hidrogenată selectiv la monoolefine C_5 normale, care sînt izomerizate şi recirculate în zona de dehidrogenare. Hidrogenarea se poate conduce pe catalizatori de: Ni, Cu, NiS, W_2S_3 etc., la 190—250°C şi 1,5—7 at. Izomerizarea pe alumină decurge la 200—400°C, şi la presiune atmosferică [142, 143] (fig. I.135).

Dehidrogenarea amestecurilor izopentan-izopentene [142, 143]. La dehidrogenarea amestecurilor izopentan-izopentene (procedeul într-o fază şi jumătate) se utilizează catalizatori de crom-aluminiu de la prima treaptă, la presiune joasă, în prezenţa unor diluanţi inerţi (azot, bioxid de carbon şi nu apă).

Alături de olefine, se supune dehidrogenării şi izopentanul netransformat în prima treaptă, el fiind în acelaşi timp şi diluant pentru olefine.

Conversia este aceeaşi ca şi la prima treaptă. În esenţă procedeul este asemănător cu dehidrogenarea într-o singură treaptă, unde se folosesc, prin recircularea amestecurilor, izopentan-izoamilene.

Producerea simultană de isopren şi butadienă. Sînt posibile şi aici diverse variante, prezentînd anumite avantaje din punct de vedere economic.

Tabela I.113

Obţinerea isoprenului din fracţiunea C_5 de la cracare catalitică

Componentul	Alimentarea, % greut.			Produsele de reacţie	Combustibil gazos	Piperilenă produsă	Isopren produs
	Proaspătă	Recirculată	Total				
Hidrogen	—	—	—	0,9	3,8	—	—
Metan	—	—	—	0,4	1,7	—	—
Etilenă	—	—	—	0,4	1,7	—	—
Etan	—	—	—	0,5	2,1	—	—
Propilenă	—	—	—	1,0	4,2	—	—
Propan	—	—	—	0,5	2,1	—	—
Butani	—	—	—	0,7	2,9	—	—
Butilene	—	—	—	1,7	7,2	—	—
Butadiene	—	—	—	0,1	0,4	—	—
Izopentan	53,6	61,0	59,3	47,1	2,1	—	—
Izopentene	27,7	31,3	30,5	24,6	0,9	2,0	0,2
Isopren	—	0,3	0,2	11,1	0,4	—	45,5
n-Pentan	6,8	2,7	3,7	2,1	—	—	—
n-Pentene	11,8	4,7	6,8	3,6	—	—	—
Piperilenă	—	—	—	3,2	—	—	—
C_{6+}, cocs, C, H_2, CO, CO_2 şi H_2O	—	—	—	2,1	—	—	—

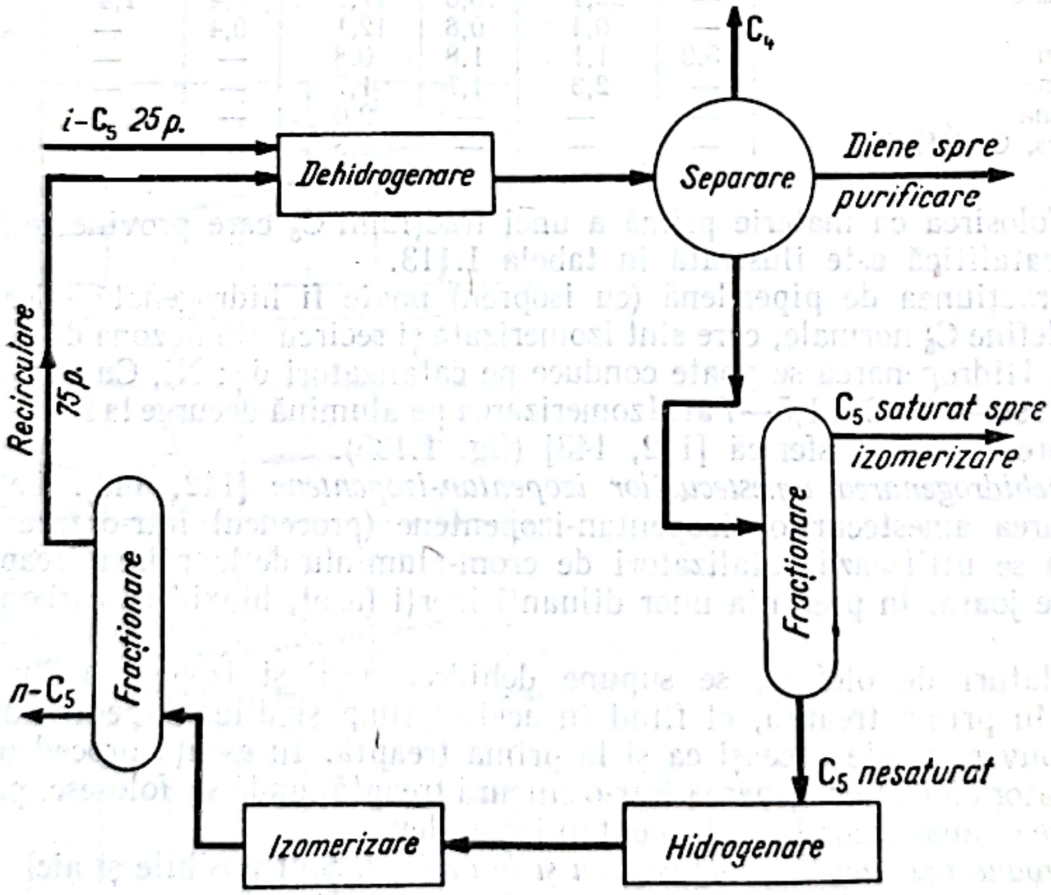


Fig. I.135. Schema de principiu a instalaţiei de izomerizare şi dehidrogenare a fracţiunii C_5.

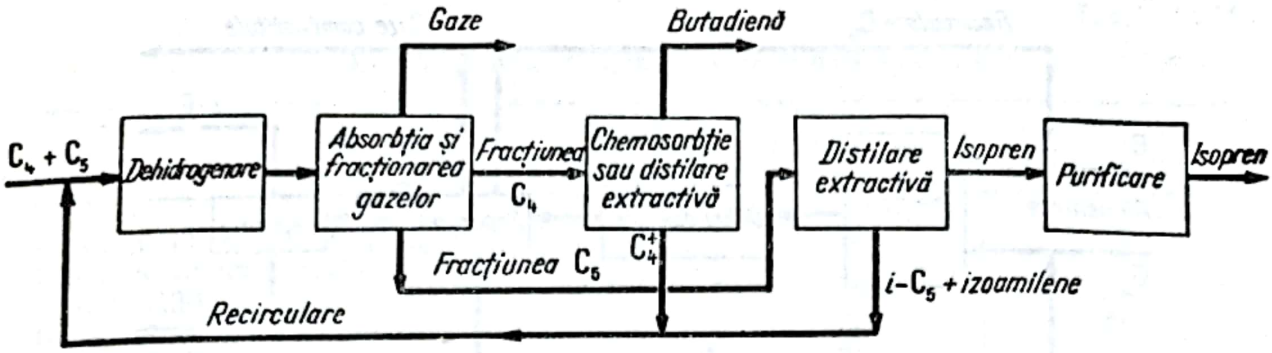


Fig. I.136. Schema de principiu de obținere concomitentă a izoprenului și butadienei.

Dehidrogenarea simultană a butilenelor și a izopentenelor [144, 145]. Se bazează pe posibilitatea purificării paralele butadienă-izopren cu eficacitate mare. Procedeul aplicat de firma Shell (fig. I.136), constă în următoarele:

— dehidrogenarea prealabilă a fracțiunii C_4 la butilene, pe catalizator de oxid de crom — alumină, în reactoare care funcționează alternativ timp de 7—15 min;

— separarea prin distilare extractivă în două faze a hidrocarburilor nesaturate, cu acetronitril apos; C_4 nereacționat se recirculă;

— separarea butadienei prin extracție lichid-lichid cu soluție apoasă de acetat de cupru amoniacal; butilenele împreună cu izoamilenele constituie alimentarea fazei următoare; izoamilenele provin din fracțiunea C_5 a unei cracări cu vapori;

— dehidrogenarea simultană $C_4' + i\text{-}C_5'$ pe catalizatori de oxid de fier, oxid de crom, carbonat de potasiu, la presiune de 200—400 mm Hg și circa 600°C; conversiile superioare celor individuale sînt 25% pentru C_4' și 35,5% pentru $i\text{-}C_5'$;

— separarea într-un sistem desorbție-absorbție la presiune atmosferică și 100—180°C, cu separarea gazelor ușoare și a polimerilor în fracțiunea $C_4' - C_4'' - i\text{-}C_5' - i\text{-}C_5''$;

— separarea prin distilare într-o fracțiune $C_4' - C_4''$ în circuitul de extracție a butadienei;

— separarea izoprenului de izoamilene prin distilare extractivă cu acetonitril apos, cu recircularea izoamilenelor;

— separarea izoprenului de piperilenă prin distilare.

Procedeul, cu excepția treptei preliminare de dehidrogenare $C_4 \rightarrow C_4'$, este asemănător celui descris anterior.

Materia primă este constituită din 1% izobutan, 81,5% *n*-butan, 16,5% izopentan și 1% *n*-pentan, iar faza recirculată din 3,9% izobutan, 7,1% izobutilenă, 25,7% *n*-butilene, 46,6% *n*-butan, 0,4% butadiene, 12,2% izopentan, 3,5% izopentene, 0,1% izopren, 0,1% *n*-pentan și 0,4% *n*-pentene.

Dehidrogenarea simultană a amestecurilor $C_4 - C_5$. După date recente, izoprenul se poate obține cu randamente superioare, alături de butadienă, din amestecuri care conțin hidrocarburi C_5 (pînă la 49% izopentene) și C_4 (pînă la 45% *n*-butilene) prin dehidrogenare într-o singură treaptă.

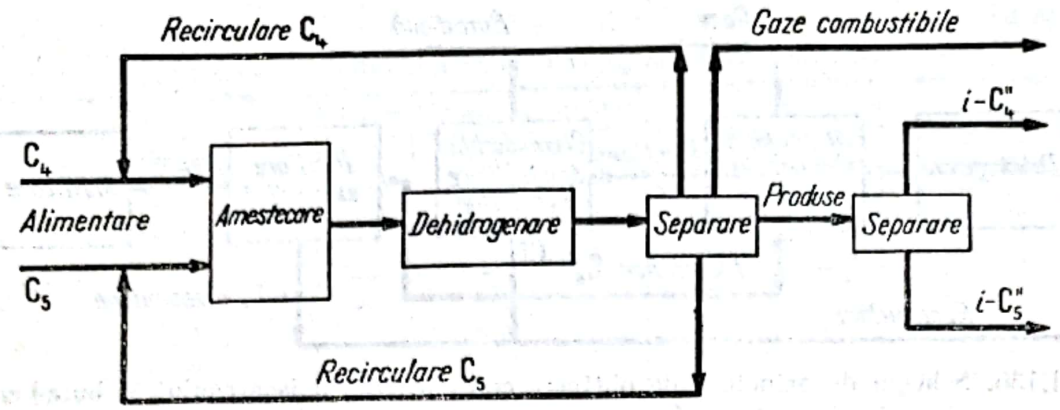


Fig. I.137. Schema de principiu a dehidrogenării simultane a amestecurilor C_4-C_5.

Selectivitatea prin formarea isoprenului în zona catalitică este superioară celei obţinute în condiţii echivalente în absenţa hidrocarburilor C_4. În acelaşi timp, selectivitatea pentru formarea butilenelor şi a butadienei este la fel de bună cu cea obţinută în condiţii echivalente în absenţa hidrocarburilor C_5.

Este, de asemenea, posibil, în aceste condiţii, să se obţină conversii totale mai mari, fără dificultăţi pentru realizarea unui bilanţ termic corespunzător. Combinarea de conversii şi selectivităţi mai mari pentru producerea isoprenului face interesantă transformarea instalaţiilor Houdry de butadienă în instalaţii care produc simultan butadienă şi isopren, justificîndu-se economic necesitatea unor instalaţii de separare mai complicată.

Procedeul cuprinde mai multe trepte (fig. I.137):

a) Prepararea unui amestec de hidrocarburi care constă din:

— hidrocarburi C_4 recirculate;
— hidrocarburi C_5 recirculate;
— hidrocarburi C_4 proaspete;
— hidrocarburi C_5 proaspete.

Acest amestec trebuie să cuprindă 10—60% hidrocarburi C_5, în special izopentan, şi 90—40% hidrocarburi C_4, în special butan.

b) Dehidrogenarea prin trecerea printr-un reactor adiabatic cu catalizator Houdry sub formă de granule, la viteze de volum de 1—6 h^{-1} (lichid), la 550—600°C şi 150—200 at.

c) Separarea efluentului din reactor într-o singură serie de fracţiuni incluzînd o fracţiune C_4 recirculată, o fracţiune C_5 recirculată şi o fracţiune de produse.

d) Separarea produsului de reacţie în isopren şi butadienă.

Menţinerea conversiilor şi randamentelor în raport cu obţinerea butadienei sînt arătate în tabela I.114 [146].

În tabela I.115 se prezintă unele date privind alimentarea complexă, apropiată de cea reală în condiţiile recirculării [141].

Procedeul este foarte flexibil şi poate fi aplicat în orice condiţie de variaţie în compoziţia materiei prime, după cum este livrată sau dacă necesită

Tabela I.114

Dehidrogenarea simultană a fracțiunii C_4 — i-C_5

Alimentarea	100% n-C_4H_{10}	25% i-C_5H_{12} 15% n-C_4H_{10}
Catalizatorul, suprafața specifică, m^2/g	26	26
Viteza de volum (lichid), h^{-1}	1,3	1,2
Conversia, % n-C_4H_2O	39	39
Butilene, % față de n-C_4H_{10}	21	21
Butadienă, % față de n-C_4H_{10}	7	7
Selectivitatea totală, %	72	72
Temperatura medie, °C	580	565
Conversia, % i-C_5H_{12}	—	36
Izopentene, % față de i-C_5H_{12}	—	16
Isopren, % față de i-C_5H_{12}	—	11
Selectivitatea totală, % i-C_5	—	75

Tabela I.115

Dehidrogenarea simultană a fracțiunilor C_4—i-C_5. Alimentarea complexă

Componentul	Alimentare, % greut.			Produse de reacție totală, %greut.	Produse, % față de alimentare			
	Proaspătă	Recirculată	Totală		Combustibil	C_4''	n—C_5''	i—C_5''
Hidrogen	—	—	—	1,1	5,5	—	—	—
Metan	—	—	—	1,3	6,5	—	—	—
Etilenă	—	—	—	0,7	3,5	—	—	—
Etan	—	—	—	0,8	4,0	—	—	—
Propilenă	—	—	—	1,5	7,5	—	—	—
Propan	—	—	—	0,7	3,5	—	—	—
Izobutan	1,0	3,9	3,5	3,1	—	—	—	—
Izobutilenă	—	7,1	5,7	5,8	0,5	—	—	—
n-Butilene	—	25,7	20,6	20,8	0,5	0,5	—	—
n-Butan	81,5	46,6	53,5	37,3	0,5	—	—	—
Butadienă	—	0,4	0,3	9,8	—	47,5	—	—
Izopentan	16,5	12,2	13,1	9,8	—	—	—	—
Izopentenă	—	3,5	2,8	2,9	—	—	0,4	0,1
Isopren	—	0,1	0,1	2,0	—	—	—	9,5
n-Pentan	1,0	0,1	0,3	0,1	—	—	—	—
n-Pentene	—	0,4	0,3	0,3	—	—	—	—
Piperilenă	—	—	—	0,3	—	—	1,5	—
C_6, cocs, C, H_2, CO, CO_2, H_2O	—	—	—	1,7	—	—	—	—

Selectivitatea la isopren
% greut. 59,8
% mol. 64,2
Selectivitatea la butadienă
% greut. 58,3
% mol. 62,6

Observații: În condiții asemănătoare, cu alimentare isopren-izopentene, selectivitatea la isopren este de 55,9% greut. și 58,6% mol.

modificarea raportului butadienă: isopren; cu excepţia părţii de separare instalaţia şi catalizatorul sînt identice cu cele ale instalaţiilor Houdry obişnuite.

5) **Separarea isoprenului.** Complexitatea amestecurilor rezultate la dehidrogenarea izopentanului sau a izopentenelor ridică probleme complicate de separare. Hidrogenul şi hidrocarburile C_1 — C_4 se separă uşor datorită temperaturilor de fierbere mult diferite. Fracţiunea C_5' din cauza complexităţii temperaturilor de fierbere apropiate şi formării de azeotropi este greu de separat în componente individuale, separîndu-se cel mult în fracţiuni mai înguste, cu 2—3 componente.

În tabela I.116 se dau volatilităţile relative ale hidrocarburilor C_5 pure.

Tabela I.116

Volatilităţile relative ale hidrocarburilor C_5 pure

Componentul	Temperatura de fierbere, °C	Volatilitatea relativă, %
Izopentan	27,9	1,25
1-Pentenă	30,1	1,16
2-Metil-1-butilenă	31,0	1,13
Isopren	34,1	1,00
n-Pentan	36,1	0,95
2-*trans*-Pentan	35,9	0,95
2-*cis*-Pentan	37,0	0,92
2-Metil-2-butilenă	38,6	0,87
Piperilenă (*cis* şi *trans*)	42,0	0,78
Ciclopentadienă	42,0	0,78
Ciclopentenă	44,0	0,71
Ciclopentan	49,3	0,61

Formarea de azeotrop (tabela I.117) complică problemele separării prin rectificare simplă.

Tabela I.117

Azeotropii hidrocarburilor C_5

Componentul A	Componentul B	Compoziţia B : A	Temperatura de fierbere °C
Isopren	*n*-Pentan	10 : 90	33,8
n-Pentan	2-Metil-2-butilenă	43 : 57	33,5
Isopren	Izopentan	42 : 8	27,7
Isopren	2-Metil-2-butilenă	14 : 86	34,0
Izopentan	2-Metil-1-butilenă	—	20
Isopren	*trans*-Piperilenă	91 : 9	—

Prin fracționare pe coloane cu 60 talere teoretice, la rații de reflux de 60—70 se pot obține concentrații de 94—95%. Pentru purități superioare sînt necesare metode speciale.

Chemosorbția. Formarea de sulfone. Isoprenul reacționează cu bioxidul de sulf cu formarea unei sulfone (cu temperatura de fierbere de 63—64°C). Reacția de formare a sulfonei are loc la 30—80°C, cu bioxid de sulf lichid. În aceste condiții, ciclopentadiena formează o polisulfonă insolubilă în lichide organice, iar piperilena o sulfonă lichidă. Prin extracție cu un lichid organic și ulterior descompunere termică, se separă isoprenul. Viteza de descompunere este mult diferită, sulfona piperilenei descompunîndu-se la 100°C, iar cea a isoprenului la 136°C. Metoda are aplicații în laborator.

Chemosorbția cu săruri de cupru. Mult utilizată pentru obținerea butadienei, metoda de extracție cu săruri de cupru monovalent a fost propusă și pentru obținerea isoprenului [147]. Contactarea se realizează cu soluție de clorură cuproasă cu un conținut de 1—5% clorură de amoniu, la 0—5°C, timp de 10 min.

Soluția de acetat cupro-amoniacal nu este utilă din cauza solubilității reduse a isoprenului. Folosirea de acizi organici care formează complecși intramoleculari (acid salicilic, acid antranilic) permite obținerea unor agenți de chemosorbție mai eficace [148] (tabela I.118).

Tabela I.118

Solubilitatea isoprenului și izopentenelor la 0°C

Sarea de cupru (I)	Densitatea d g/cm³	Viscozitatea la 20°C cP	Solubilitatea, mol/l	
			$i\text{-}C^{u}_{4}$	$i\text{-}C^{u}_{5}$
Acetat	1,27	6,0	0,26	0,01
Salicilat	1,29	8,4	1,04	0,09
Antranilat	1,32	11,0	0,45	0,03
Tartrat	1,41	10,0	0,11	0,01
Formiat	1,27	4,0	0,32	0,02

Chemosorbția cu săruri de cupru nu s-a extins în separarea industrială a isoprenului.

Distilarea azeotropă. Pentru separarea isoprenului prin distilare azeotropă au fost propuse numeroase substanțe: acetona [149, 150], formiatul de metil [151, 152], propilen-oxidul [153], izopropil-amina [154] etc.

Prin distilare azeotropă însă nu s-au obținut puritățile avansate necesare.

Distilarea extractivă. Separarea prin distilare extractivă a dat cele mai bune rezultate pentru separarea isoprenului. Pentru mărirea selectivității prin reducerea solubilității hidrocarburii se preferă folosirea dizolvanților cu aditivi, de obicei apă. De asemenea, prin prezența aditivului se realizează o micșorare a temperaturii de fierbere a dizolvantului.

S-au propus ca dizolvanţi, acetonitrilul [155, 156], acetona, furfurolul, dimetil-formamida [157], formiatul de metil etc.

Volatilităţile relative pentru hidrocarburile C_5 în prezenţa dizolvanţilor sînt date în tabela I.119.

Tabela I.119

Volatilităţile relative ale unor hidrocarburi C_5 în dizolvanţi

a. Furfurol

Hidrocarbura	Temperatura, °C						
	1,3	10,5	20	29,4	40,1	49,6	59,2
n-Pentan	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Izopentan	0,68	0,70	0,73	0,72	0,77	0,75	0,78
3-Metil-1-butilenă	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1-Pentenă	1,57	1,56	1,55	1,51	1,46	1,54	1,44
1-Metil-1-butilenă	1,92	1,88	1,83	1,78	1,74	1,71	1,65
trans-2-Pentenă	2,14	2,56	1,99	1,93	1,86	1,82	1,70
cis-2-Pentenă	2,30	2,22	2.12	2,09	1,98	1,93	1,86
2-Metil-2-butilenă	2,79	2,68	2,58	2,49	2,35	2,28	2,08
Isopren	4,16	3,94	3,75	3,64	3,35	3,29	3,07
trans-1,3-Pentadienă	6,09	5,71	5,50	5,03	4,57	4,37	4,02
cis-1,3-Pentadienă	7,01	6,49	6,00	5,66	5,06	4,85	4,45

b. Dimetil-formamidă

Hidrocarbura	Temperatura, °C						
	1,2	9,7	20,0	30,7	40,0	49,8	59,2
n-Pentan	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Izopentan	0,75	0,77	0,76	0,78	0,79	0,80	0,81
3-Metil-1-butilenă	1,16	1,20	1,16	1,15	1,15	1,15	1,14
1-Pentenă	1,80	1,77	1,71	1,64	1,62	1,59	1,55
2-Metil-1-butilenă	2,17	2,14	2,06	1,92	1,90	1,85	1,76
trans-2-Pentenă	2,27	2,19	2,07	1,94	1,90	1,85	1,76
cis-2-Pentenă	2,50	2,44	2,30	2,14	2,10	2,03	1,93
2-Metil-2-butilenă	2,94	1,85	2,66	2,44	2,39	2,28	2,18
Isopren	5,70	5,48	4,96	4,40	4,19	3,88	3,88
trans-1,3-Pentadienă	8,12	7,69	6,76	5,82	5,50	5,05	4,70
cis-1,3-Pentadienă	9,33	8,58	7,61	6,47	6,10	5,55	5,13

c. Acetonitril

Hidrocarbura	Temperatura, °C				
	−12,4	−1,0	+4,8	+10,7	+15,8
n-Pentan	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Izopentan	0,75	0,77	0,77	0,78	0,79
3-Metil-1-butilenă	1,40	1,25	1,26	1,22	1,20
1-Pentenă	1,89	1,83	1,80	1,75	1,75
2-Metil-1-butilenă	2,37	2,22	2,16	2,05	2,04
trans-2-Pentenă	2,37	2,22	2,16	2,05	2,04
cis-2-Pentenă	2,72	2,51	2,46	2,34	2,28
2-Metil-2-butilenă	3,10	2,86	2,76	2,62	4,26
Isopren	5,34	4,89	4,65	4,38	4,26
trans-1,3-Pentadienă	7,30	6,35	6,22	5,95	5,75
cis-1,3-Pentadienă	8,26	7,24	7,08	6,84	6,45

Scanned with OKEN Scanner

Din tabelă rezultă că pentru separarea isoprenului de componentele cele mai greu de separat, cel mai corespunzător dizolvant este dimetil-formamida.

În tabela I.120 sînt date volatilitățile relative a sistemului 2-metil-2-butilenă-isopren în dimetil-formamidă.

Tabela I.120

Volatilitatea relativă a sistemului 2-metil-2-butilenă — isopren în dimetil-formamidă

Concentrația dizolvantului în lichid, % greut.	Temperatura, °C				
	100	125	150	175	200
1,0	1,91	1,79	1,60	1,54	1,43
0,80	1,62	1,54	1,46	1,38	1,29
0,60	1,38	1,34	1,29	1,23	1,18
0,40	1,18	1,15	1,13	1,11	1,07
0,20	1,00	1,01	1,00	0,99	0,98
0,00	0,86	0,87	0,88	0,88	0,89

În fig. I.138 este reprezentată schema unei instalații de separare a isoprenului prin distilare extractivă cu dimetil-formamidă. Dizolvantul se introduce pe la partea superioară a coloanei de rectificare, la mijlocul căreia intră amestecul de hidrocarburi C_5. Dizolvantul circulă de sus în jos, extrăgînd din amestec componentele cu volatilitate minimă; în sistem circulă și un diluant. Nu se recomandă apă, care accelerează descompunerea dimetil-formamidei, ci benzen sau o hidrocarbură superioară.

Cantitatea de dizolvant este de 2 vol/vol. hidrocarbură.

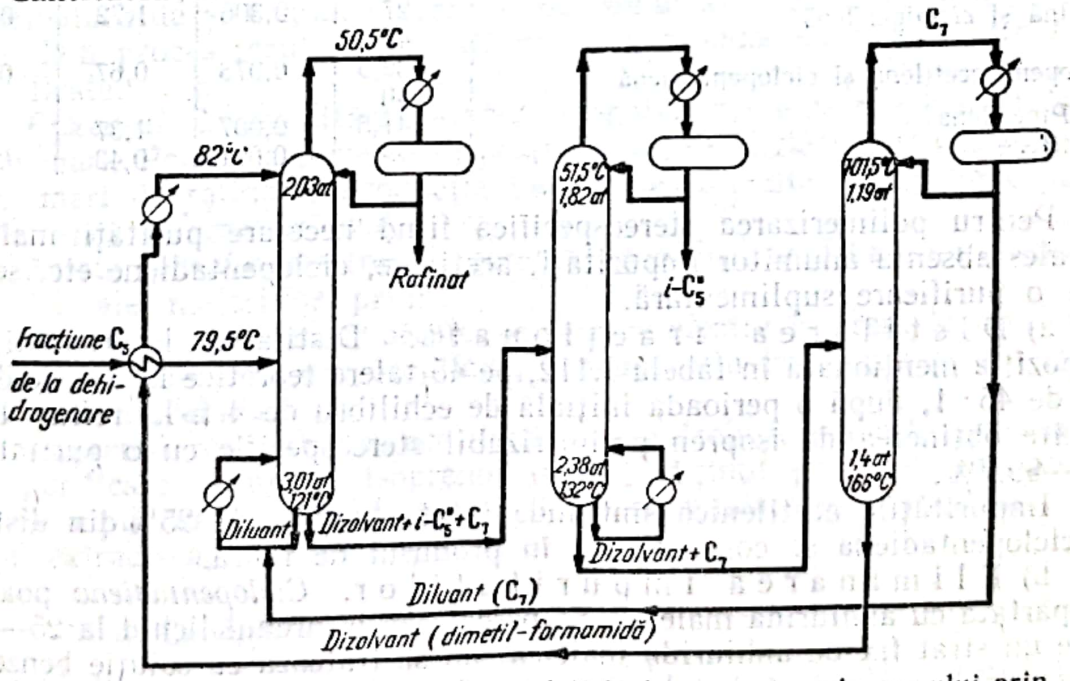


Fig. I.138. Schema tehnologică a instalației de separare a isoprenului prin distilare extractivă cu dimetil-formamidă.

Extracţia cu dizolvanţi selectivi. Numeroase brevete, care nu au găsit o aplicare practică, propun folosirea dizolvanţilor selectivi, fără rectificare, pentru separarea isoprenului prin extracţie simplă.

Purificarea isoprenului. Prin procedeele descrise anterior se poate obţine isopren cu o concentraţie de 93—98%. Compoziţii complete sînt date în tabela I.121 [158].

Tabela I.121

Compararea unor mostre de isopren comercial

Componentul	Temperatura de fierbere °C	Compoziţia, % greut.		
		Proba I	Proba II	Proba III
Hidrocarburi C_2—C_3	—	0,090	0,013	—
Izobutan	—10,2	0,101	0,05	0,095
n-Butan	— 0,6	0,053	0,001	—
Izopentan	28	0,849	0,001	0,096
n-Pentan	36,2	0,094	—	—
3-Metil-1-butilenă	25	0,091	—	0,011
1-Pentenă	30	0,146	0,03	0,006
2-Metil-1-butilenă	31,1	0,879	0,25	0,26
1,4-Pentadienă	26	—	—	—
2-Pentenă	36,4	0,512	0,57	—
2-Metil-2-butilenă	38	0,974	1,60	0,88
Isopren, ciclopentenă, izopropil-acetilenă	34,1 43,5 26,2	95,78	93,7	98,65
2-Butină şi *cis*-piperilenă	27 43,5	0,306	1,72	0,015
Izopropenil-acetilenă şi ciclopentadienă	32,5 40	0,078	0,67	0,002
trans-Piperilenă	41,5	0,007	1,37	—
α-Acetilene	—	0,091	0,43	0,014

Pentru polimerizarea stereospecifică fiind necesare purităţi înalte şi mai ales absenţa anumitor impurităţi, acetilene, ciclopentadiene etc. se impune o purificare suplimentară.

a) Distilarea fracţionată. Distilarea isoprenului, cu compoziţia menţionată în tabela I.112, pe 45 talere teoretice la o raţie de reflux de 45 : 1, după o perioadă iniţială de echilibru de 4 h la reflux total, permite obţinerea de isopren polimerizabil stereospecific cu o puritate de 99,2—99,7%.

Impurităţile acetilenice sînt îndepărtate în primele 25% din distilat, iar ciclopentadiena se concentrează în produsul de blază.

b) Eliminarea impurităţilor. *Ciclopentadiena* poate fi îndepărtată cu anhidridă maleică. Se percolează isoprenul lichid la 25—30°C peste un strat fix de anhidridă maleică sau se tratează cu soluţie benzenică de anhidridă maleică. Nivelul coboară de la 2% la cantităţi de ordinul părţilor pe milion în isoprenul separat prin distilare [159].

Cu benzaldehidă în prezenţa etoxidului de sodiu se formează o fenilfulvenă; distilarea soluţiei tratate dă isopren pur, care se spală în soluţie de $NaHSO_3$ [160], pentru îndepărtarea benzaldehidei.

Acetilenele pot fi îndepărtate prin:

— hidrogenare selectivă pe catalizatori de nichel [161, 162], de molibden [163];

— distrugere la 440°C pe catalizator Fe_2O_3-Cr_2O_3-KOH în prezenţa vaporilor de apă [164];

— tratare cu sodiu metalic [165];

— adsorbţie pe site moleculare de 5Å la 125°C (3 vol. isopren/1 vol. site) urmată de arderea adsorbitului în curent de aer [166].

Compuşii carbonilici proveniţi eventual de la distilarea azeotropă sau extractivă se îndepărtează (de la 0,1% la 6 p.p.m.) prin agitare cu soluţie apoasă de amoniac, de hidroxil-amină [167].

Compuşii cu S,N (dimetil-formamida, amina etc.) se reţin pînă la nivelul de 2—20 p.p.m. prin trecere în fază lichidă peste cărbune activ impregnat [168].

Pentru obţinerea isoprenului stau la dispoziţie numeroase procedee, elaborate la nivel industrial. Alegerea unuia sau a altuia dintre procedee depinde de o serie de factori, specifici condiţiilor locale.

Condiţia fundamentală este ca isoprenul produs să aibă un preţ comparabil cu cel al butadienei [169].

Procedeul C_3 în care se consumă circa 19% din carbon, ca metan, necesită cantităţi importante de propilenă.

Procedeul C_4 implică existenţa unor unităţi de mare tonaj de metanol — formaldehidă şi a unui disponibil de izobutilenă, eventual din surse speciale. Din proces rezultă cantităţi mari de produse secundare care trebuie valorificate.

Procedeul C_5 necesită 2,5—3 t/t izopentan prezent în gazolină în proporţii mari. Pentru a pune la dispoziţie aceste cantităţi sînt necesare capacităţi mari de rafinare. Producţia bazată pe izopentene implică capacităţi foarte mari de cracare [29].

Aceste considerente trebuie corelate în cadrul unei balanţe cu celelalte utilizări ale materiilor prime.

Dintre procedeele enumerate, se fabrică efectiv isopren, la nivel industrial, din izoamilene, din propilenă, probabil din izopentan şi din izobutilenă — formaldehidă.

Isoprenul rezultat din acetilenă şi din izobutilenă este polimerizabil fără purificare avansată. Isoprenul impur, obţinut prin celelalte procedee trebuie supus unor operaţii de purificare complicate şi costisitoare: distilarea extractivă, chemosorbţie etc.

d. Condiţii de calitate

Condiţiile de calitate pe care trebuie să le îndeplinească isoprenul pentru fabricarea butil-cauciucului sînt date în tabela I.122.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.122

Condiţiile de puritate ale isoprenului pentru butil-cauciuc

Caracteristicile	Valoarea
Diolefine (total), % greut. min.	95,0
Isopren, % min.	92,0
α-Acetilene (ca acetilene -C_5), % max.	0,35
Ciclopentadienă, % max.	1,0
Peroxizi (ca H_2O_2), p.p.m. max.	10
Sulf (ca S), p.p.m. max.	100
Carbonil (ca acetonă), p.p.m. max.	500
Nevolatile la 60°C, % greut. max.	1,5
Inhibitor, p.p.m. min.	50
Oxigen în spaţiul de vapori al vagoanelor de cisterne pline, % vol. max.	0,4

Pentru polimerizarea stereospecifică, puritatea monomerului este o condiţie fundamentală, polimerizarea stereospecifică fiind sensibilă la prezenţa anumitor impurităţi care otrăvesc catalizatorul şi perturbă structura stereospecifică a polimerului.

În cercetările de laborator descrise în literatura de specialitate, isoprenul a fost purificat prin intermediul sulfonei, refluxare pe sodiu etc., căutîndu-se reducerea la minimum a compuşilor ciclopentadienei, a altor diene, a acetilenelor.

Nu există date concludente asupra nivelului impurităţilor admise, literatura de brevete fiind sumară şi adeseori contradictorie.

Caracteristicile isoprenului produs din acetilenă şi din izobutilenă sînt date în tabela I.123.

Tabela I.123

Caracteristicile isoprenului produs din acetilenă şi din izobutilenă

Conţinutul în:	Valorea
a) **Procedeul C_2**	
Isopren, % min.	98,5
Olefine, % max.	1,5
Parafine, p.p.m. max.	100
Oxigen, p.p.m. max.	100
Dimer, p.p.m. max.	100
Acetilene, p.p.m., max.	50
Compuşi cu S, N, O, p.p.m. max.	100
Ciclopentadienă	absent
b) **Procedeul C_4**	
Isopren, %	99,4
Olefine, %	0,6
Butadienă	urme
Ciclopentan, p.p.m.	100
Ciclopentadienă, p.p.m.	50
Acetilenă, p.p.m.	50
2-Butilenă, p.p.m.	50
Compuşi cu S, O, N, P	absent

Ţinînd seama de faptul că factorul principal îl constituie natura impurităţilor, s-au propus norme care le definesc astfel [170]:

— parafine cu structură simplă	concentraţie foarte mare
— compuşi cu S, O, N, p.p.m. max.	100
— acetilene, p.p.m.	sub 100
— olefine, %	1—3
— ciclopentadienă, p.p.m.	sub 100
— dimeri, p.p.m.	sub 500

Din cauza dificultăţilor de aducere la această puritate în condiţii economice, se caută căi de obţinere a *cis*-1,4-poliisoprenului de la isopren mai puţin pur, prin controlul condiţiilor de polimerizare (sistem catalitic, diluant, concentraţii etc.). S-au folosit astfel [171, 172] isopren de compoziţia, în %, următoare:

	I	II
— isopren	91,29	96,17
— 2-butilenă	0,03	—
— *n*-pentenă	0,79	0,43
— izopentan	1,72	0,95
— 2-pentenă	0,05	—
— 2-metil-1-butilenă	1,82	0,96
— 2 metil-2-butilenă	3,43	1,32
— dimetil-acetilenă	0,71	—
— ciclopentadienă	1,16	—

În tabela I.124 se prezintă consumurile specifice privind fabricaţia isoprenului din acetilenă şi izobutilenă.

Tabela I.124

Consumurile specifice şi utilităţile pentru obţinerea isoprenului

Produsul:	Consumul
a) Procedeul C_2	
Acetonă, kg/t	970
Acetilenă, kg/t	430
Hidrogen, Nm³/t	400
Amoniac, kg/t	5
Abur de 6 at, t/t	5
Energie electrică, kW/t	500
Apă, m³/t	350
Metan, Nm³/t	40
b) Procedeul C_4	
Formaldehidă, kg/kg	0,6
Izobutilenă, kg/kg	1,0
Abur de 10—15 at, kg/kg	21,7
Energie electrică, kW/kg	0,4
Apă de răcire, m³/kg	0,8
Combustibil, kg/kg	0,26

Constantele fizice ale isoprenului sînt următoarele:

— masa moleculară	68,111
— temperatura de topire, °C	— 120
— temperatura de inflamabilitate, °C	— 48
— temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	34,08
— căldura specifică la 21—26°C, cal/mol	39,6
— densitatea d_{40}^{20}, g/cm³	0,6805
— entropia la 25°C, cal/grd	54,15
— căldura de ardere, kcal/mol	760
— căldura de topire la — 146,8°C, kcal/mol	1,145
— căldura de vaporizare, kcal/mol la 25°C	6,27
la 34,08°C	6,7

Presiunile de vapori ale isoprenului sînt date în tabela I.125.

Tabela I.125

Presiunile de vapori ale isoprenului

°C	mm Hg
— 79,8	1
— 62,3	5
— 55,3	10
— 43,5	20
— 32,6	40
— 25,4	60
— 16,0	100
— 1,2	200
+ 15,4	400
34,08	760

e. Metode de analiză

Se aplică în general aceleași metode de analiză ca și în cazul butadienei. Vechile metode de dozare cu anhidridă maleică, bromurare, hidrogenare etc. au fost abandonate.

Dozarea isoprenului. Atît isoprenul brut cît și cel purificat se analizează prin cromatografie de gaze [173—175], metodele cromatografice se combină cu spectrometria de masă și cu spectrofotometria de infraroșu [176, 177]. Ca fază staționară se folosesc dizolvanții grei, carbonat de propilenă, decalină etc. Se pot aplica, de asemenea, numai metodele de spectrometrie în infraroșu [178] sau în ultraviolet [179].

α-Acetilenele se dozează prin metoda de azotat de argint în soluție alcoolică.

Conținutul în ciclopentadiene se determină prin fotometria produsului de condensare cu acetonă, cu formare de dimetil-fulvene galbene, iar cel în carbonili se dozează cu clorhidrat de hidroxil-amină.

Umiditatea se dozează cu reactivul Karl-Fischer.

Inhibitorul (*p-terț*-butil-catechina) se dozează colorimetric, sub formă de complex cu $FeCl_3$.

Sulful se dozează turbidimetric ca $BaSO_4$ în gazele de combustie oxidate.

Aminele și amoniacul provenite eventual de la distilările extractive sau chemosorbție se titrează acidimetric.

Peroxizii se determină prin titrare cu soluții de $FeCl_2$ sau $TiCl_3$ [180].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Ind., **14**, 1962, p. 108.
2. Brev. franc. 1221390/1959.
3. Brev. englez 902952/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 2901 *f*.
4. Brev. ceh. 107572/1963.
5. *Kolobihin, V. A., Sobolev, V. M., Bolşakov, D. A., Miasoedov, M.* Neftehimiia, **4**, 1964, p. 535.
6. *Kolobihin, V. A., Sobolev, V. M., Mosoedov, M. I.*, Neftehimiia, **4**, 1964, p. 386.
7. *Kolobihin, V. A., Sobolev, V. M.* Neftehimiia, **3**, 1963, p. 850.
8. *Raley, J. H., Mullineaux, R. D., Bittner, C. W.* J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 3174.
9. Brev. belgian 598599/1961.
10. Brev. amer. 3106590/1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 2816 *g*.
11. Brev. amer. 2410445/1945.
12. *Nazarov, I. N., Kravcenko, N. A., Klabunovski, E. I.* Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otd. Him. Nauk., 1959, p. 2171.
13. *Ziegler, K.* Angew, Chem., **72**, 1960, p. 829.
14. *Kearby, K. K.* Ind. Eng. Chem., **42**, 1960, p. 295.
15. *Britton, E. C.* Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 2871.
16. *Landau, E. F., Iorany, E.*, J. Org. Chem., **12**, 1947, p. 422.
17. *Dubois, J.* Ann. Chim. France. **6**, 1951, p. 406.
18. Brev, englez 320362/1928; Chem. Zentr., **1**, 1934, p. 1121.
19. Brev. amer. 2435524/1948; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 3772.
20. Brev. amer. 2455058/1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 1928.
21. Brev. amer. 2385437/1945.
22. Brev. amer. 2385438/1945; Chem. Abstr., **40**, 1946, p 590.
23. Brev. englez 589350/1949.
24. *Kambara, S., Yamazaki, N., Suminoe, T.* Bull. Tokyo Inst. Technic, nr. 3, 1960. p. 147
25. *Taylor, H. S., Schenk, W. J.* J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 2756.
26. Brev. italian 629983/1959.
27. Brev. englez 902014/1962.
28. Brev. englez 902015/1962.
29. *de Malde, M.* Chimica e Industria, **45**, 1963, p. 665.
30. *Nazarov, I. N., Fischer, L. B.* Izvestia Akad. Nauk, S.S.S.R., 1942, p. 150.
31. *Nazarov, I. N.* Usp. Him., **14**, 1945, p. 1.
32. *Tedeschi, R. J.* J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 3045.
33. *Korotkov, A. A., Pamfilov, G. A.* Trudî VNIISK, **110**, 1956, p. 89.
34. *Bergman, E. D., Herman, D. F.* J. Appl. Chem., **3**, 1953, p. 42.
35. *Balian, K. V.* J. Obsc. Him., **21**, 1951, p. 720.
36. *Sokolski, D. V.* Dokl. Akad, Nauk. S.S.S.R. **79**, 1951, p. 823.
37. *Favorski, A. E.*, J. Obş Him., **8**, 1936, p. 879.
38. *Fridstein, I. L.* Him. Nauk, **3**, 1957, p. 299.
39. Brev. englez 935631/1963.
40. *Jones, E. K.* Adv. Catalysis, New York, Academic Press, VIII, 1956, p. 219.
41. *Anhorn, V. J., Frech, K. J., Schaffel, G. S., Brown, D.* Chem. Eng. Progr. **57**, nr. 5, 1961, p. 43.
42. *Anhorn, V. J.* Rubber Plastics Age, **42**, 1961, p. 1212.
43. *Gayer, H.* Ind. Eng. Chem., **25**, 1933, p. 1122.
44. *Nazarov, I. N.* Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Him. Nauk, 1960, p. 73.
45. Brev. amer. 2380358/1945.
46. Brev. amer. 2507864/1950.
47. *Hoogan, J. P., Brinks, R. L., Lanning, W. C., Clark, A.* Ind. Eng. Chem., **45**. 1955 p. 752.
48. Brev. amer. 2446619/1948; Chem. Abstr. **42**, 1948, p. 7520 *d*.
49. Brev. franc. 1244499/1959.
50. *Borisova, M. S., Dzisko V. A., Cerednik E. M.* Kinetika i Kataliz, **3**, 1962. p. 734
51. *Ziegler, K.* Brennstoff-Chem., **33**, 1952, p. 153.

Scanned with OKEN Scanner

52. *Bass, C. J., Vlugter, J. C.* Brennstoff-Chem., **45**, 1964, p. 258—261, 295—299, 321—330
53. *Feldblium*, V. S., *Miasnikova, L. D., Kutin, A. M., Krinkov, S. I., Farberov, M. I.* Neftehimia, **5**, 1965, p. 493—497.
54. Brev. englez 832475/1958; Chem. Abstr. **54**, 1960, p. 20278 *d*.
55. *Baas, C. J., Vlugter, J. C.* Brennstoff-Chem., **45**, 1964, p. 161.
56. Angew. Chem., **64**, 1952, p. 323.
57. *Kriukov, S. I., Farberov, M. I.* J. Prikl. Himii, **35**, 1962, p. 2319.
58. *Koch, H., van Ray, H.* Brennstoff-Chem., **32**, nr. 12, 1951, p. 161.
59. Brev. englez, 841351/1960; Chem Abstr., **54**, 1961, p. 377 *a*.
60. *Landau, R., Schaffe, G. S., Deprez, A.* Erdöl u Kohle, 1963, p. 754.
61. Brev. englez 840028/1958; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 7886 *i*.
62. Brev. amer. 3104269/1963; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 14181 *g*.
63. *Kazanski, B. A., Gostunskaia, I. V., Dobroserdova*, N. B. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **130**, 1960, p, 82.
64. Brev. indian 70360/1962; Chem. Zentr., 1964, p. 251.
65. Brev. franc. 1251127/1960.
66. Brev. amer. 3115531/1963; Chem. Abstr., **60** 1964, p. 7253 *e*.
67. Brev. englez. 868566/1961. Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 24564 *f*.
68. Brev. amer. 2404056/1946;Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 6494.
69. *Tiuraev, I. I., Koliabioc, S. V.* Neftehimiia, **2**, 1962, p. 170.
70. Chem. Week, 6 mai, 1961, p. 73.
71. *Bain, J. P.* J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 638.
72. *Arnold, R. T., Dowdall, J. F.* J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 2590.
73. *Arnold, R. T., Amidan, R. W., Dosdan, R. M.* J. Amer. Chem Soc., **72**, 1950, p. 2871.
74. *Nesmeianov, A. N., Kabacinik, M. I.* J. Obş. Him., **25**, 1955, p. 41.
75. *Farberov. M. I.* Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., **110**, 1956, p. 1005.
76. *Farberov, M. I., Rotştein, Ia. I., Kutiin, A. M., Semiakina, N. K.* J. Obs. Him., **27**, 1957, p. 2806.
77. *Garnier, M., Aftalion, F., Lumbroso, D., Helliu, M., Coussemant. F.*, Bull. Soc. Chim. France, 1965, p. 1512.
78. *Hellin, M. Coussemant, F.* Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 2722.
79. *Hellin, M., Parc, G., Denis, J., Davidson, M., Coussemant, F.* Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 2725.
80. *Le Goff, R., Parc. G., Davidson, M., Hellin, M.* Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 236—240.
81. *Delmay, Davidson, M., Parc., G., Hellin, M.* Bull. Soc. Chim. France, 1964. p. 241—244.
82. *Hellin., M., Davidson, M., Lumbroso D., Coussemant, F.* Bull. Soc. Chim. France, 1964 p. 800—804.
83. *Davidson, M., Parc., G., Belgiuse, A., Hellin, M., Coussemant, F.* Bull. Soc. Chim, France nr. 4 1964, p. 804—811.
84. *Davidson, M., Devis J., Hellin, M., Coussemant, F.* Bull. Soc. Chim. France, nr. 6, 1964, p. 1320—1325.
85. *Parc, G., Davidson, M., Hellin, M., Coussemant F.* Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 1325—1330
86. *Trenke, K. M., Hemtov, M. S.* J. Prikl. Him., **36**, 1963, p. 1595.
87. *Hellin, M., Coussemant, F.* Compt. rend. Acad. Sci., **245**, 1957. p. 2504.
88. *Hanschke, E.* Chem. Ber., **88**, 1955, p. 1048.
89. *Hellin, M., Guerpillon, H., Coussemant, F.* Rev. Inst. Franc. Pétrole, **14**, 1959, p. 1512.
90. *Farberov, M. I., Semiakina, N. K.* J. Obş. Him., **26**, 1956, p. 2749.
91. Brev. amer. 2311059/1942, Chem. Abstr., **38**, 1944, p. 3291.
92. *Şarf., V. Z., Freidlin, L. H., Gherman, E. N., Oparina, G. K., Heifeţ, V. I.* Neftehimiia, **5**, 1965, p. 368.
93. Brev. franc. 1247748/1960.
94. Brev. englez 873875/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 4616 *i*.
95. Brev. englez 874569/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 11770 *i*.
96. Brev. englez. 888630/1960; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 4541. *a*.
97. Brev. englez 893206/1960; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 1069 *c*.
98. Brev. franc. 1294710/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 16395 *d*.

Scanned with OKEN Scanner

99. Brev. franc. 1294772/1962.
100. Brev. franc. 1314355/1962.
101. Brev. englez 876445/1958.
102. Brev. franc. 1217331/1960.
103. Brev. germ. 1088478/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 27056 *c*.
104. Brev. germ. 1092902/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 27055 *i*.
105. *Farberov M. I., Kutiin, A. M. ş.a.* J. Obş. Him., **30** 1960, p. 875.
106. *Arundale, E., Mikeska, L.* Chem. Rev., **51**, 1952, p. 505.
107. Brev. franc. 1313730/1963; Chem Abstr., **59**, 1963, p. 1483 *f*.
108. Supl. la brev. franc. 1297106; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 8590 *c*.
109. Supl. la brev, franc 1261969; Chem Abstr., **59**, 1963, p. 8591 *c*.
110. Brev. franc. 1326119/1963. Chem.Abstr., **59**, 1963, p. 11243 *c*.
111. Brev. belgian 614271/1962, Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 2368 *c*.
112. *Herşcovici, J. Duvlama, M., Meroiu, E.* J. Obş. Him., **32**, 1962, p. 3992.
113. *Giraud, A.* Rev. Inst. Franc. Pétrole, **16**, 1961, p. 392.
114. *Coussemant, F., Hellin, M.* Erdölu. Kohle, **15**, 1962, p. 348.
115. Brev. franc. 1249215/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 10162 *a*.
116. Brev. amer. 3080378/1963; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 10067 *c*.
117. Brev. franc., 1223642/1959.
18. *Kearby, K. K., Emmet* P. H. În: Catalysis, New York. Reinhold Publ. Corp., vol. III, 1965, p. 453.
19. *Friedstein, I. L., Podelskaia, F. I., Bondarenco, N. I., Weinstein, G. I., Cecik, E. I.* Him. Prom., 1960, p. 89.
120. *Sterligov, O. D., Rojkova, M. I., Belenkaia, A. P., Kondratieva, G. A.* Neftehimia, 3, 1963, p. 642.
121. Brev. amer. 2900429/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 1293 *f*.
122. *Timofeeva, E. A., Suikin, N.I., Dobrînina, T. P., Petreaeva, G. S., Plotnikov, I. N.* Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel, Him. Nauk, 1960, p. 292.
123. *Kazanski, B, A., Maruşkin, M. N., Sterligov, O. D., Belenkaia, A. P.* Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., **117**, 1957, p. 619.
124. *Sterligov, O. D.*, Eliseev, *N. A.* Neftehimia, **5**, 1965, p. 10.
125. *Suikin, N. I., Timofeeva, E, A., Dobrînina, T. P.* Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **121**, 1958, p. 485.
126. *Kazanski, B. A.* Neftehimia, **2**, 1962, p. 488.
127. *Lavrovski, K. P., Rozental, A. L., Cijan Cijao-Lan.* Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **133**, 1960, p. 1098.
128. *Gorin, I. A., Vasiliev, A. A., Makaşina, A. N.* Him. Prom., nr. 1, 1958, p. 1.
129, *Sterligov, O, D., Eniseev, N. A.* Neftehimia, **4**, nr. 3, 1964, *p*. 391—398.
130. Brev. amer., 2958715/1960. Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 4941 *f*.
131. *Foster, R. L., Wunderlich, D. K., Patinkin, S, H.. Sanford, R. A.* Petroleum Ref., **39**, nr. 11, 1960, p. 229.
132. *Polianski, N. G.* Neftehimia, **2**, 1962, p. 164.
133. Brev. franc. 1257126/1961.
134. Brev. franc. 1269593/1961; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 11016 *f*.
135. Brev. amer. 2914588/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 5460 *e*.
136. Brev. amer. 2978522/1960; Cehm. Abstr., **55**, 1961, p. 16420.
137. Brev. amer. 2958711/1960; Chem. Abstr., 55, 1961, p. 5345 *c*.
138. Brev. amer. 2982795/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 20954 *d*.

Scanned with OKEN Scanner

139 *Balandin, A. A., Bogdanova, D. K., Sceglova, A. P.* Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R. **120** 1958, p. 297.
140. *Bogdanova, A. A., Sceglova, A. P., Balandin, A, A.* Neftehimia, **2**, 1962, p. 442.
141. *di Giacomo, A. A., Maerker, J. B., Schall, J. W.* Chem. Eng. Progr., **57**, nr. 5, mai 1961, p. 40.
142, Brev. franc. 1203754/1958.
143. Brev. amer. 2946831/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 21741 *f*.
144. Chem. Week, 29 oct., 1960, p. 39.
145. Brev. englez 867296/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 23341 *a*.
146. Brev. amer. 3088986/1963; Chem. Abstr., **59**, 1963. p. 7306 *c*.
147. Brev. amer. 2963517/1960.
148. *Bogdanov, M. I., Krusinskaia, E. P.* Him. Prom., 1960, p. 538.
149. Brev. amer. 2372941/1945.
150. Brev. amer. 2407997/1946.
151. Brev. amer. 2376104/1945.
152. Brev. amer. 2426821/1947.
153. Brev. amer. 2386375/1945.
154. Brev. amer. 2408922/1946.
155. *Ogorodnicov, S. K., Kogan, V. V., Nemţov, M. S., Burova, G. V.* J. Prikl. Him. **34**, 1961, p. 1096.
156. Oil Gas J., 27 apr. 1959, p. 65.
157. *Ogorodnikov, S. K., Kogan, V. V., Nemţov. M. S.* J. Prikl. Him., **34**. 1961, p. 2441.
158. *Lynn, E. R., Healy, J. C.* Chem. Eng. Progr., **57**, nr. 5, 1961, p. 46.
159. Brev. englez 886908/1962.
160. Brev. amer. 2982796/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 22131 *b*.
161. Brev. sov. 134686/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 14307 *a*.
162. *Sanina, N. L., Kogan, P. S., Kazanovski, S. N.* Him. Prom., 1961, p. 802.
163. Brev. germ. 1088476/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 27056 *f*.
164. Brev. amer. 2969407/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 14306 *h*.
165. Brev. amer. 2935540/1960. Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 17937 *e*.
166. Brev. amer. 2900430/1959; Chem; Abstr., **54**, 1960, p. 1293 *e*.
167. Brev. sov. 114853/1960; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 13051 *f*.
168. Brev. sov. 138245/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 8559 *f*.
169. Chem. Eng. News, 17 mai, 1965, p. 50.
170. *Mayor, R. H., Saltman, W. M., Pierson, R. M.* Petroleum Ref., **37**, nr. 11, 1958, p. 208.
171. Brev. franc. 1237337/1959.
172. Brev. franc. 1241721/1959.
173. *Rudenko, B. A.*, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdél. him. Nauk, 1960, p. 1147.
174. *Lulova, N. I. ş.a.* Him. i Tehnolog. topl. i Masel, nr. 9, 1962, p. 17.
175. *Vigdergauz, M. S., Golbert, K. A., Savina, I. M.* Zavodskaia Lab., 1962, p. 149.
176. *Dolejsek, Z., Grubner, O., Hanus, V.* Chem. průmysl., **10**, 1960, p. 571
177. *Dolejsek, Z., Grubner, O.* Chem. průmysl., **11**, 1961, p. 361.
178. *Brady, L. J.* Ind. Eng. Chem Analyt. Ed., **16**, 1944, p. 422.
179. *Rosenbaum, E. J., Stanton, L.* Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., **19**, 1947, p. 794.
180. *Wagner, C. D., Smith, R. H., Peters, E. D.* Analyt. Chem., **19**, 1947. p. 982.

Scanned with OKEN Scanner

7. STIRENUL

a. Generalităţi

Utilizările stirenului sînt limitate în domeniul macromolecular. Homopolimerul împreună cu copolimerii cu acrilonitril, metacrilat de metil, clorură de vinil, constituie aproximativ 25—30% din producţia materialelor termoplastice. Copolimerii cu divinil-benzen servesc la obţinerea de schimbători de ioni iar cei cu poliesteri nesaturaţi au căpătat o mare extindere ca materiale de construcţie.

Copolimerul butadienă-stiren are proprietăţi variate, în funcţie de raportul celor doi monomeri în polimer; la conţinut mare de butadienă, copolimerul are, după vulcanizare, caracter de elastomer şi reprezintă partea cea mai importantă a producţiei de cauciuc sintetic.

Capacitatea de copolimerizare a stirenului este folosită şi în producţia de materiale peliculogene recurgîndu-se la comonomeri sintetici sau naturali.

Alte utilizări ale stirenului sînt minore.

Domeniile de utilizare ale stirenului se repartizează orientativ astfel: 57% polistiren (homo şi copolimeri pentru materiale plastice), 27% cauciuc butadien-stirenic, 5% poliesteri, 11% alte domenii.

Productia de stiren (tabela I.126) [1—3] prezintă o dezvoltare constantă, dar mai puţin spectaculoasă decît a altor monomeri, deoarece datează relativ de mai mult timp.

Tabela I.126

Producţia de stiren în principalele ţări capitaliste, în mii t

Ţara producătoare	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1970
S.U.A.	791	799	861	964	1 020	1 270	1 904
Japonia	34	47	74	98	113	129	218
R.F.G.	90	100	130	160	190	—	278
Anglia	—	80	—	—	138	—	—
Franţa	33	36	37	40	50	117	165
Italia	—	38	52	57	68	—	250

Producţia de stiren se realizează în prezent aproape exclusiv prin dehidrogenarea etil-benzenului. Acesta se obţine printr-una din următoarele căi:

— alchilarea benzenului cu etilenă;

Scanned with OKEN Scanner

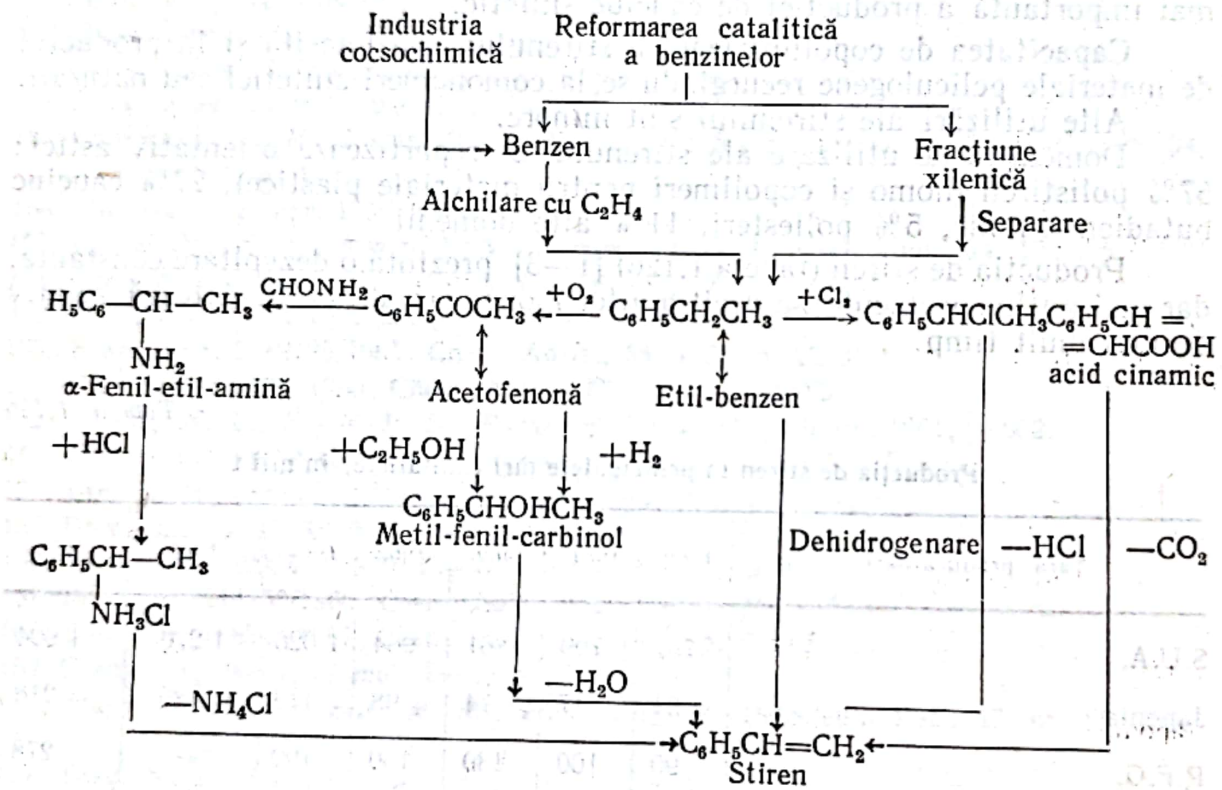
— separarea etil-benzenului din extractul aromatic (fracțiunile xilenice) rezultat în instalații de reformare catalitică;

— separarea etil-benzenului rezultat ca produs secundar la obținerea izopropil-benzenului.

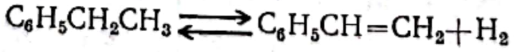
Pentru dehidrogenare se poate utiliza fie etil-benzen obținut printr-una dintre operațiile enumerate, fie un amestec de etil-benzeni de provenințele arătate.

b. Posibilități de obținere

Principalele căi posibile de obținere a stirenului sînt reprezentate în schema următoare:



Dehidrogenarea etil-benzenului este singura reacție aplicată astăzi industrial pentru producerea stirenului:

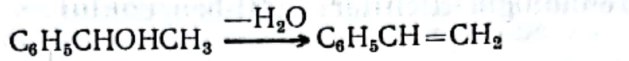


$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH=CH_2+H_2$$

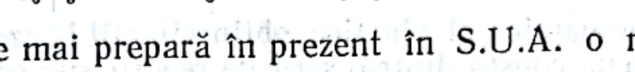
Reacția de dehidrogenare are loc la temperaturi înalte (600—700°C) în prezență de catalizatori.

Oxidarea etil-benzenului la acetofenonă (la 115—145°C și circa 3 at în prezența acetatului de mangan drept catalizator), reducerea acesteia la metil-

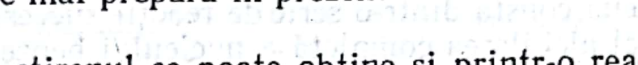
fenil-carbinol (la 150°C și 10 at, catalizator Cu—Cr—Fe) [4] și deshidratarea alcoolului la 250°C și presiune atmosferică în prezența catalizatorilor TiO_2 [5], H_3PO_4 [6], acid oxalic anhidru și clorură de oxalil [7, 8], duce în final la stiren:



$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + H_2O$$



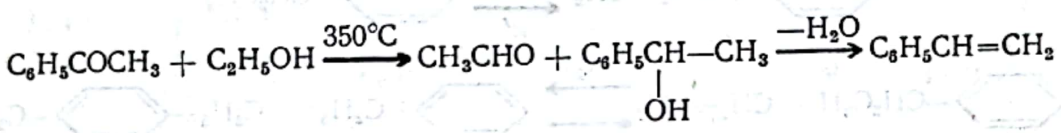
$$C_6H_5COCH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_5CHOHCH_3$$



$$C_6H_5CHOHCH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH{=}CH_2$$

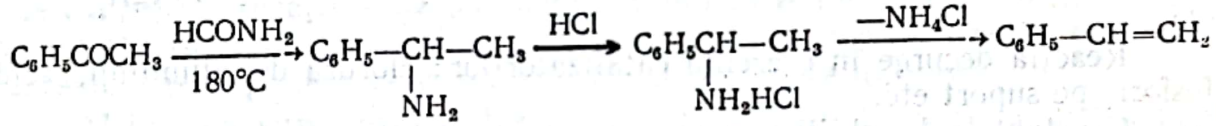
Pe această cale se mai prepară în prezent în S.U.A. o mică cantitate de stiren.

Din acetofenonă, stirenul se poate obține și printr-o reacție Meerwein, Pondorf, Verley, trecînd peste gel de silice, la 350°C [9], un amestec de vapori de acetofenonă și alcool etilic:



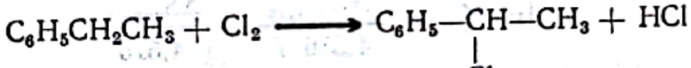
$$C_6H_5COCH_3 + C_2H_5OH \xrightarrow{350°C} CH_3CHO + C_6H_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH{=}CH_2$$

Stirenul pur se poate obține și transformînd acetofenona în α-fenil-etilamină, care se poate apoi descompune termic, după ce în prealabil a fost tratată cu acid clorhidric [10]:

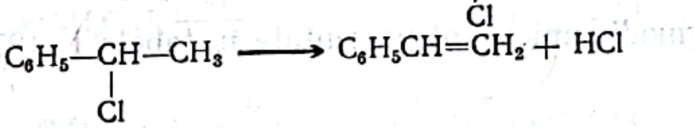


$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow[180°C]{HCONH_2} C_6H_5{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{HCl} C_6H_5\underset{\underset{NH_2HCl}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{-NH_4Cl} C_6H_5{-}CH{=}CH_2$$

O metodă mai veche de obținere a stirenului constă în clorurarea etilbenzenului, urmată de dehidroclorurare:



$$C_6H_5CH_2CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3 + HCl$$

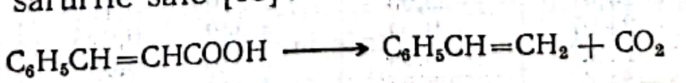


$$C_6H_5{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + HCl$$

Stirenul astfel obținut conține urme de produse clorurate foarte greu de separat.

Piroliza unor fracțiuni de petrol duce, în anumite condiții, la formarea stirenului [11, 12]. Fracțiunea rezultată cu temperatură de fierbere cuprinsă între 135 și 150°C conține: etil-benzen, xileni și stiren.

Pentru obținerea în laborator a stirenului pur se poate porni de la acid cinamic sau de la sărurile sale [13]:



$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + CO_2$$

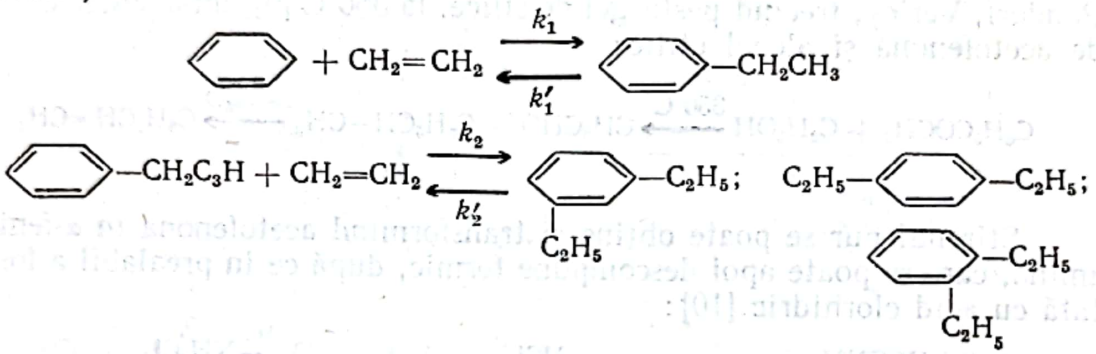
Se obține stiren de foarte înaltă puritate utilizabil ca etalon în scopuri analitice prin tratarea sa cu mici cantități de *n*-butil-litiu sub vid înaintat;

Scanned with OKEN Scanner

n-butil-litiul iniţiază polimerizarea anionică, dar menţinînd temperatura sub 0°C, se poate reduce conversia la polimer. Atît iniţiatorul cît şi polistiril-litiul (polimerul „viu") sînt foarte reactivi faţă de apă, oxigen şi donorii de protoni, amestecul fiind rapid purificat de astfel de impurităţi. Monomerul purificat este recuperat prin distilare în vid înaintat.

c. Tehnologia alchilării etil-benzenului

1) Termodinamica şi cinetica obţinerii etil-benzenului. Alchilarea benzenului cu etilenă constă dintr-o serie de reacţii succesive reversibile, care au ca rezultat final alchilarea completă a nucleului benzenic (formarea hexaetilbenzenului):



etc.

Reacţia decurge în prezenţa catalizatorilor: clorură de aluminiu, acid fosforic pe suport etc.

Constantele de echilibru pentru reacţia de alchilare se calculează pe baza formulei aproximative:

$$\ln K_p = \frac{\Delta H_{298,16}}{4,576\ T} + \frac{\Delta S_{298,16}}{4,576}$$

Datele termodinamice sînt prezentate în tabela I. 127 [14].

Tabela I.127

Datele termodinamice ale alchilării benzenului cu etilenă în fază gazoasă

Temperatura, °K	Entalpia de reacţie ΔH kcal/mol	Variaţia energiei libere ΔG kcal/mol	Constanta de echilibru lg K_p	Compoziţia de echilibru % mol.		
				Benzen	Etilenă	Etil-benzen
298	—25,20	—16,06	11,775	0,000	0,000	1,000
300	—25,21	—16,01	11,661	0,000	0,000	1,000
400	—25,01	—12,95	7,079	0,000	0,000	1,000
500	—24,97	— 9,94	4,342	0,005	0,005	0,990
600	—24,83	— 6,94	2,528	0,050	0,050	0,900
700	—24,66	— 3,97	1,240	0,190	0,190	0,620
800	—24,48	— 1,03	0,282	0,370	0,370	0,260
900	—24,28	1,88	—0,459	0,460	0,460	0,080
1 000	—24,08	4,78	—1,046	0,490	0,490	0,020

Scanned with OKEN Scanner

Din tabelă rezultă că sub 500°K se ating la echilibru randamente practic cantitative.

Conversiile la echilibru în funcţie de raportul molar benzen: etilenă, temperatură şi presiune sînt date în tabelele I.128 şi I.129

Tabela I.128

Variaţia conversiei la echilibru în etil-benzen în funcţie de raportul benzen-etilenă, în %

Raportul molar benzen : etilenă	Temperatura, °C	
	450	500
2 : 1	94,2	83,0
3 : 1	96,1	83,3
4 : 1	97,0	90,0

Tabela I.129

Variaţia conversiei la echilibru în etil-benzen în funcţie de presiune, în %

Presiunea at	Temperatura, °C	
	450	500
1	94,20	83,0
5	98,35	98,09
10	99,08	99,00
20	99,84	99,50
30	99,89	99,66

Creşterea raportului molar benzen: etilenă şi creşterea presiunii (tabela I.129) duc la creşterea conversiilor la echilibru ale etil-benzenului.

Constantele de viteză ale reacţiilor de alchilare şi ale celor de dezalchilare cum şi ale reacţiilor de polialchilare nu sînt egale, dar energiile de activare a reacţiilor de desprindere a protonului din nucleul benzenic, monoetil-benzenic, di- şi polietil-benzenic sînt foarte apropiate între ele.

Alchilarea superioară a benzenului cu etilena decurge cu viteză mai mică, introducerea grupelor etil micşorînd reactivitatea nucleului.

Pentru reacţiile succesive (de ordinul 1) în prezenţa clorurii de aluminiu:

$$C_6H_6 \xrightarrow{k_1} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{k_2} C_6H_4(C_2H_5)_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_3(C_2H_5)_3 \xrightarrow{k_4}$$

$$\longrightarrow C_6H_2(C_2H_5)_4 \xrightarrow{k_5} C_6H(C_2H_5)_5 \xrightarrow{k_6} C_6(C_2H_5)_6$$

se dă următorul raport al constantelor de viteză de reacţie:

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 : k_6 = 1 : 0{,}52 : 0{,}235 : 0{,}079 : 0{,}12 : 0{,}15$$

Inegalitatea constantelor de viteză se datoreşte efectelor de orientare. În timp ce în benzen există şase poziţii echivalente pentru alchilare, în etil-benzen există numai cinci, care nu mai sînt echivalente din cauza deranjării simetriei densităţii electronice; în cazul formării polialchililor intervine şi orientarea stereochimică ca rezultat al interacţiunii grupelor alchil vicinale [16].

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de alchilare a benzenului cu etilenă este constituit din şase reacţii succesive reversibile. O ecuaţie cinetică globală care să permită o soluţie exactă, ducînd la calculul distribuţiei produselor de reacţie nu s-a putut obţine pînă în prezent: sînt posibile soluţii aproximative [17, 18].

O contribuţie importantă la stabilirea mecanismului de alchilare a adus şcoala românească a Acad. prof. C. D. Neniţescu.

Un studiu amplu al reacţiei Friedel-Crafts este descris în literatura de specialitate [14].

2) **Alchilarea în prezenţa clorurii de aluminiu.** Pentru alchilarea benzenului, etilena nu trebuie să conţină alte olefine care duc la micşorarea randamentului şi la dificultăţi de separare.

Prezenţa oxigenului, a oxidului de carbon şi a acetilenei duce la mărirea consumului de clorură de aluminiu şi la formarea de polimeri. Alte substanţe care pot însoţi reactantul, ca azot, hidrogen, metan şi hidrocarburi parafinice, nu influenţează asupra reacţiei de alchilare, dar măresc pierderile în benzen prin antrenare.

Compoziţia etilenei, în % mol, folosită pentru alchilare [19] este următoarea:

hidrogen	18,1	etilenă	29,8
metan	44,0	propan	0,1
etan	7,9	propilenă	0,1

Pentru obţinerea etil-benzenului pur cu consumuri mici de clorură de aluminiu este necesară utilizarea unui benzen foarte pur cu un conţinut în sulf $< 0,1\%$, temperatura de congelare de minimum 4,85°C şi interval de fierbere de 1°C; condiţia corespunde la o puritate de peste 99%. Conţinutul în apă trebuie să fie sub 30 p.p.m.

Concentraţia clorurii de aluminiu nu trebuie să fie mai mică decît 97,5% neadmiţîndu-se concentraţii mai mari de 0,3% fier, 0,5% titan, iar reziduul insolubil să nu depăşească 0,2%.

Alchilarea are loc la presiune atmosferică, la 90—95 °C şi în prezenţa clorurii de aluminiu drept catalizator. Pentru iniţierea reacţiei se adaugă cantităţi mici de clorură de etil.

Schema tehnologică a unei instalaţii de alchilare este reprezentată în fig. I.139.

În reactorul de alchilare se introduc benzenul, uscat prin distilare azeotropă, etilena şi complexul catalitic; acesta este preparat discontinuu într-un aparat cu agitare în care se introduce benzen, clorură de aluminiu în mediu de polialchil-benzeni proveniţi de la rectificarea produşilor reacţiei de alchilare şi cu adaos de clorură de etil sau de cantităţi mici de apă.

Scanned with OKEN Scanner

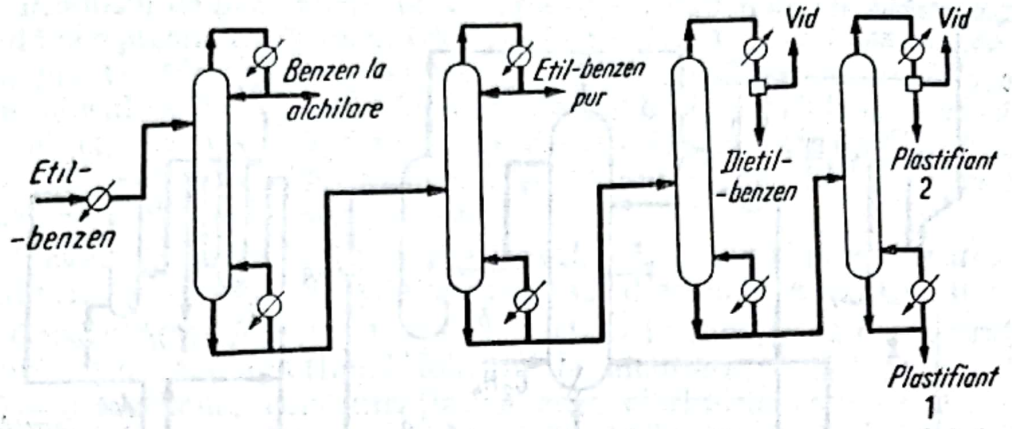


Fig. I.139. Schema tehnologică a instalației de alchilare a benzenului în fază lichidă cu catalizator $AlCl_3$:

1 — vas pentru prepararea catalizatorului; *2* — pompă; *3* — rezervor pentru pregătirea șarjei; *4* — coloană de alchilare; *5, 8* — schimbătoare de căldură; *6, 9* — decantoare pentru complex catalitic; *7* — coloane de absorbție; *10* — coloană pentru descompunerea complexului catalitic; *11* — coloană de neutralizare; *12* — coloană pentru spălarea alchilatului alcalin; *13* — reactor pentru dezalchilare la temperatură înaltă.

Reactorul de alchilare conține o coloană de lichid de circa 10 m înălțime, în care barbotează etilena. În reacția de alchilare, clorura de aluminiu formează cu olefina un complex, practic insolubil în faza de hidrocarbură, cu următoarea compoziție, aproximativă, în %:

$AlCl_3$ legat	26
$AlCl_3$ liber	1
hidrocarburi cu masă moleculară mare	25
benzen și etil-benzen	48

și cu densitatea mai mare decît 1. Reacția exotermă se menține la 95°C, prin refluxarea hidrocarburii și răcire prin manta [20].

Împreună cu benzenul uscat se recirculă polialchil-benzenii și complexul de catalizator proveniți din sistemul de separare.

Gazele reziduale sînt răcite pentru condensarea vaporilor de benzen, care se recirculă la alchilare. Benzenul rămas în gazele reziduale după condensare, se reține prin absorbție în polialchil-benzeni.

Produsele de alchilare sînt decantate, complexul separat recirculîndu-se în parte la alchilare, iar altă parte servind la dezalchilarea polialchil-benzenilor. Pentru descompunerea urmelor de complex catalitic, după decantare produsele de reacție sînt tratate cu apă și neutralizate cu soluție de hidroxid de sodiu.

Produsele neutralizate și excesul de alcalii se spală cu apă, alchilatul fiind trimis la rectificare.

Scanned with OKEN Scanner

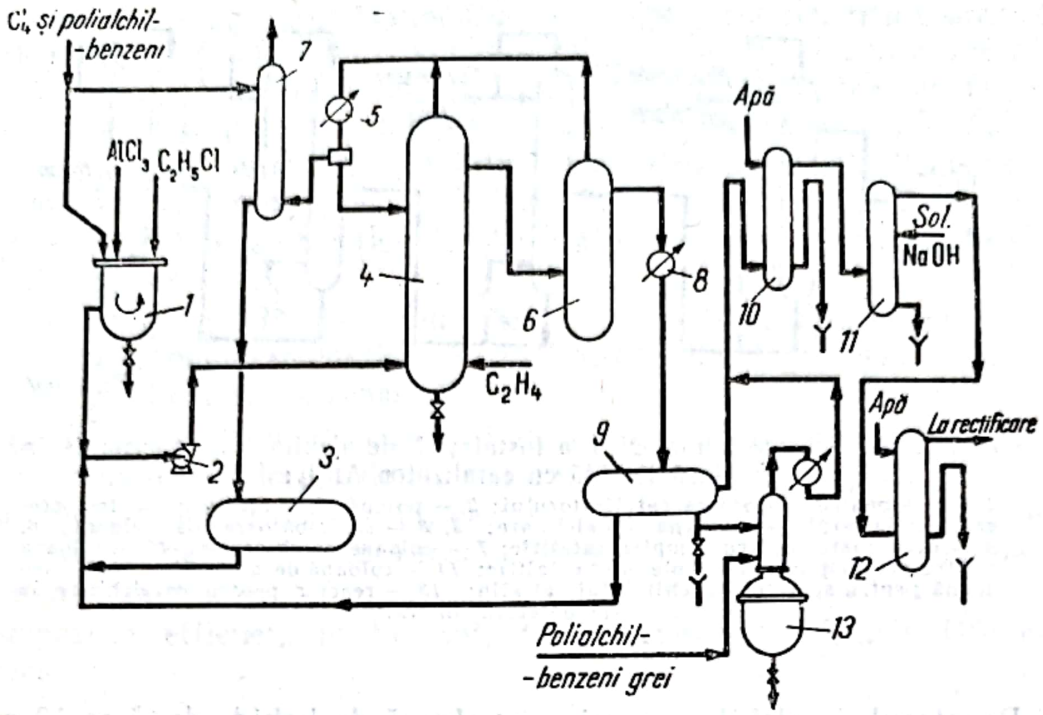


Fig. I.140. Schema tehnologică a instalației de obținere a etil-benzenului brut.:
1 — aparat pentru prepararea catalizatorului de $AlCl_3$; *2* — pompă de alimentare cu benzen, polialchil-benzeni și complex catalitic; *3* — rezervor pentru pregătirea șarjei (benzen, polialchil-benzeni, complex catalitic recirculat); *4* — coloană de alchilare; — *5*, *8* — schimbătoare de căldură; *6*, *9* — decantoare pentru complexul catalitic; *7* — coloană de absorbție; *10* — coloană pentru descompunerea complexului catalitic; *11* — coloană de neutralizare; *12* — coloană pentru spălarea alchilatului alcalin; *13* — instalație de dezalchilare la temperatură înaltă.

Benzenul și alchil-benzenii dizolvați în apele de spălare se recuperează prin antrenare cu abur.

Produsul obținut după alchilare are următoarea compoziție: 50% vol. benzen, 34—36% vol. etil-benzen, 13—15% vol. dietil-benzen. 1—2% vol. polietil-benzeni.

Prin rectificarea acestuia se separă fracțiunile:
— benzen nereacționat care se recirculă la alchilare;
— etil-benzen;
— dietil-benzen;
— amestec de polietil-benzeni cu temperatura de fierbere pînă la 300°C.

Schema tehnologică a unei instalații de obținere a etil-benzenului brut este reprezentată în fig. I.140.

Etil-benzenul brut se rectifică pe o coloană de 50 de talere; la vîrful coloanei se obține benzen, care se recirculă la alchilare. Produsul de bază constituie alimentarea coloanei următoare de asemenea de 50 de talere, la vîrful căreia (135°C) se obține etil-benzenul cu o puritate de 99% și un conținut de 10 p.p.m. cloruri.

Scanned with OKEN Scanner

Produsul de bază al acestei coloane se introduce în coloana cu umplutură operată la o presiune remanentă de 15—25 mm Hg și 75—80°C. Coloana funcționează practic fără reflux și la vîrf se obține majoritatea dietil-benzenilor. Din produsul de bază al acestei coloane se obține printr-o nouă distilare, fără reflux, la presiune remanentă de 10—20 mm Hg un produs de vîrf (110—135°C) denumit plastifiant 2 și un produs de bază — plastifiant 1, utilizat la prelucrarea cauciucului.

Gazele reziduale nu conțin practic etilenă, ci numai inerte și circa 6% HCl format prin hidroliza clorurii de aluminiu sau descompunerea clorurii de etil [21]

Concentrația de acid clorhidric variază în funcție de concentrația etilenei în fracțiunea etan-etilenă folosită la alchilare; astfel pentru fracțiuni cu 25—30% etilenă, concentrația de acid clorhidric este de 0,15—0,25%, pentru fracțiunea cu 80% etilenă — 0,5—0,6%, iar pentru etilenă 96—98% atinge 5—6%.

Polialchil-benzenii superiori rezultați de la rectificare sînt introduși în instalația de dezalchilare împreună cu complexul catalitic provenit de la decantare. Dezalchilarea are loc discontinuu, către sfîrșitul procesului atingîndu-se temperatura de 260°C. În altă variantă polialchilii folosiți la absorbția benzenului antrenat din reactor (v. mai înainte) se recirculă la coloana de alchilare.

La vîrful reactorului de dezalchilare se obține un amestec de benzen, mono-, di- și polialchil-benzeni, care după răcire este introdus în flux, înainte de spălare cu apă.

3) **Alchilare catalizată de acid fosforic pe suport solid.** La alchilarea benzenului în faza gazoasă drept catalizator se folosește acidul fosforic pe suport de kiselgur (acidul fosforic pe silice favorizează mai mult reacțiile de polimerizare ale olefinelor). În cazul alchilării benzenului cu etilenă în fază de vapori pe catalizator de acid fosforic, condițiile privind puritatea etilenei sînt mai puțin severe, putîndu-se folosi fracțiunea etilenică obținută din instalațiile de cracare a propanului. Pentru micșorarea cantității de polialchil-benzeni se lucrează cu raporturi molare benzen. etilenă foarte mari (5 : 1 pînă la 10 : 1); se reușește astfel să se limiteze cantitatea de dialchil-benzeni la numai 0,1% din produsele alchilate, dar se recirculă cantități mult mai mari de benzen [5, 19, 22].

Dezalchilarea polialchil-benzenilor se poate efectua într-o instalație de dimensiuni mici, cu clorură de aluminiu, deoarece acidul fosforic nu catalizează reacția de dezalchilare.

Avantajul procedeului de alchilare pe catalizator de acid fosforic constă în faptul că permite folosirea gazelor cu conținut mic în etilenă, de exemplu gazele de la coloanele de demetanizare din instalațiile de separare a gazelor de la piroliză. Aceste gaze conțin metan și hidrogen și etan-etilenă, ca produse ușoare, cum și produse grele.

Etilena se poate concentra și folosi pentru alchilare.

Scanned with OKEN Scanner

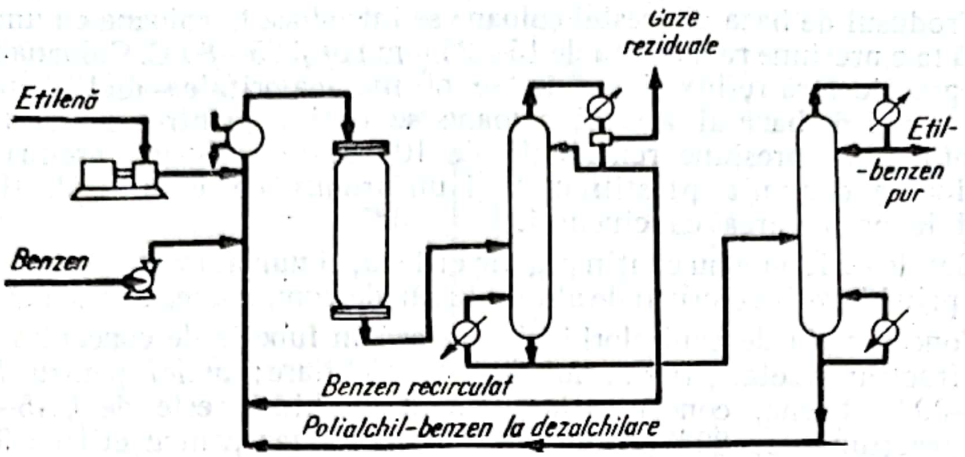


Fig. I.141. Schema tehnologică a instalației de alchilare în fază de vapori.

Catalizatorii de acid fosforic pe kiselgur permit obținerea unor conversii ale etilenei de 98,7% și randamente în etil-benzen de 99,9%. Din amestecul de vapori de benzen-etilenă care părăsesc reactorul se separă gazele, benzenul care se recirculă la alchilare și etil-benzenul pur.

Un alt procedeu catalitic de alchilare a benzenului în fază de vapori este cunoscut sub denumirea „Alkar".

Etil-benzenul obținut se caracterizează printr-o puritate foarte înaltă, randamentele în benzen și etilenă fiind aproape cantitative.

Pe lîngă faptul că prezintă o selectivitate foarte bună, catalizatorul procedeului folosit în strat fix are și capacitatea de a dezalchila polialchil-benzenii. Asupra compoziției acestui catalizator nu s-au publicat (nici un fel de) date.

În fig. I.141 este reprezentată schema unei instalații de alchilare în fază de vapori [23—26].

4) **Separarea etil-benzenului de fracțiunile xilenice obținute prin reformarea catalitică a benzinelor.** Separarea prin rectificare a hidrocarburilor aromatice nu este satisfăcătoare din cauza temperaturilor de fierbere foarte apropiate ale componentelor, fiind mai ales îngreuiată (și) de formarea amestecurilor azeotrope.

Temperaturile de fierbere ale etil-benzenului și *o*-xilenului, *p*-xilenului și *m*-xilenului, diferă cu 2,2, 0,7 și 5,3°C, prin rectificare putîndu-se îndepărta numai *o*-xilenul, însă temperaturile de fierbere ale *o*-xilenului și stirenului sînt foarte apropiate, 144 și 145°C.

La dehidrogenarea etil-benzenului, xilenii nu suferă nici o transformare, impurificînd în final stirenul obținut, astfel încît una dintre condițiile care se impun pentru obținerea stirenului pentru polimerizare (puritate 99,5—99,8%) este aceea ca etil-benzenul supus dehidrogenării să nu conțină *o*-xilen.

Dacă coloanele din sistemul de separare a stirenului din produsele de dehidrogenare a etil-benzenului ar avea o mare eficacitate și ar separa complet *p*- și *m*-xilenii de stiren, aceștia s-ar concentra în etil-benzenul nereacționat care se recirculă în sistem, astfel încît după un anumit timp ar fi necesară

Scanned with OKEN Scanner

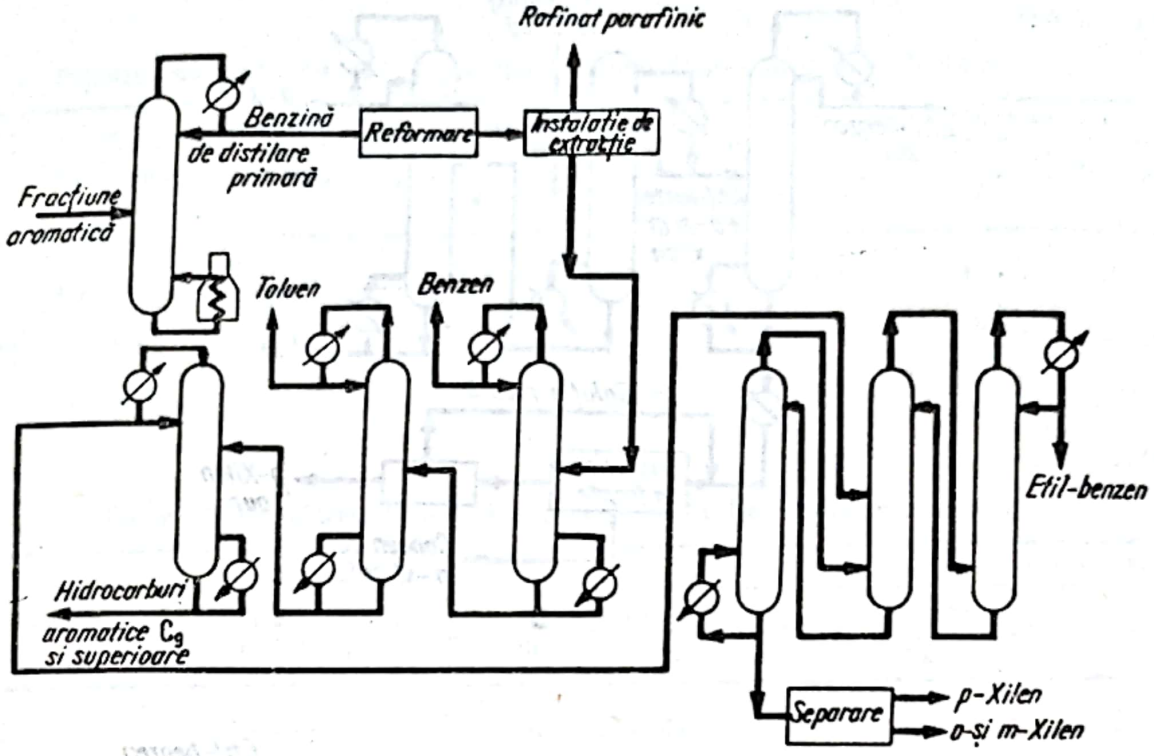


Fig. I.142. Schema tehnologică a instalației de separare a etil-benzenului.

purificarea etil-benzenului recirculat de xileni, pentru aceasta fiind nevoie, (bineînțeles), de o instalație suplimentară de separare de foarte mare eficacitate.

Această soluție fiind neeconomică s-a calculat cantitatea maximă de impurități, *o*-xilen și *p*-xilen admisibilă în etil-benzen.

Dacă după dehidrogenarea etil-benzenului și separarea stirenului din produsele de dehidrogenare, împreună cu stirenul se elimină continuu 0,2% xileni, iar în etil-benzenul recirculat rămîn 0,5% *p*- și *m*-xileni, atunci etil-benzenul proaspăt trebuie să conțină maximum 0,2% xileni [27].

În fig. I.142 se reprezintă schema de ansamblu a obținerii etil-benzenului din benzinele de distilare primară supuse în prealabil rafinării.

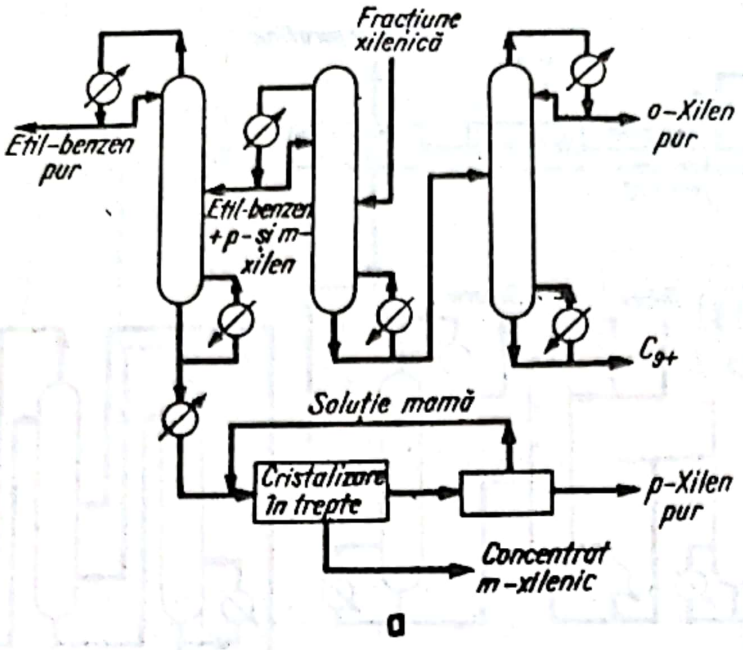
Sînt posibile două variante de separare a etil-benzenului din fracțiunea xilenică (fig. I.143).

Prima variantă (fig. I.143, *a*) constă dintr-o coloană în care se separă la bază *o*-xilenul și hidrocarburile aromatice C_9 și superioare și la vîrf etil-benzenul și un amestec de *p*- și *m*-xilen. Din produsul de vîrf, etil-benzenul este separat de amestecul de *p*-xilen și *m*-xilen prin rectificare, iar xilenii se separă între ei prin cristalizare.

Varianta a doua (fig. I.143, *b*) constă dintr-un sistem de coloane în care se separă la bază *o*-xilenul și hidrocarburile aromatice C_9 și superioare, iar la vîrf etil-benzen și amestecul de *m*- și *p*-xilen; din acest produs se separă *p*-xilenul de *m*-xilen și etil-benzen prin cristalizare.

Din amestecul cu *m*-xilen, etil-benzenul se separă prin rectificare.

Scanned with OKEN Scanner



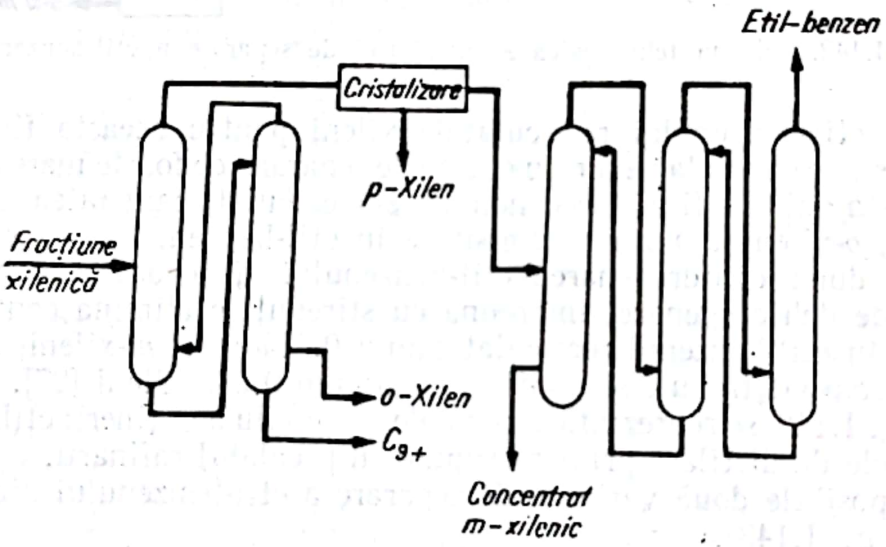


Fig. I.143. Variante de scheme tehnologice a instalației de recuperare a etil-benzenului din fracțiunea xilenică.

Caracteristicile funcționării instalațiilor sînt prezentate în tabelele I.130, I.131 și I.132, iar caracteristicile coloanelor sînt date în tabela I.133, [28].

Cele mai bune rezultate se obțin în coloane cu talere sită, deoarece vitezele maxime admise în secțiunea lor superioară sînt cu 35—45% mai mari decît în coloanele obișnuite cu talere cu clopote la distanța între talere de 400 mm, respectiv 600 mm. În condiții similare, consumul de metal în cazul

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.130

Bilanțul de materiale al fracționării fracției dienice pentru varianta *a*

Materialele	Raportat la materie primă, %			Raportat la încărcarea coloanei, %		
	Coloana *1*	Coloana *2*	Coloana *3*	Coloana *1*	Coloana *2*	Coloana *3*
Materia primă	85,0	100	15	100,0	100,0	100,0
Produs de vîrf	13,8	85,0	14—14,3	16,2	85,0	93—95
Produs de blaz	71,2	15,0	0,7—1,0	83,8	15,0	5—7

Tabela I.131

Compoziția materiei prime și a produselor finite pentru varianta *a*

Componentele	Materia primă	Coloana *1*		Coloana *2*		Coloana *3*		Temperatura, °C	
		Produs de vîrf	Produs de bază	Produs de vîrf	Produs de bază	Produs de vîrf	Produs de bază	p.f.	p.t.
o-Xilen	15—21	—	15	6—8	95—96	97,8—98	15	144	—25
m-Xilen	40—48	—	—	45—55	1—2	—	—	139,8	—47,4
p-Xilen	18—19	0,2	—	19—22	—	1,74—1,91	—	138,5	—13,2
Etil-benzen	15—18	99,6	—	17,25	—	—	—	136,2	—94,4
Fracțiunea C_{9+}	—	—	—	—	3—4	—	—	—	—
Hidrocarburi nearomatice	—	0,2	85	—	—	0,26—0,29	85	—	—

Tabela I.132

Regimul tehnologic al coloanelor de superfracționare pentru varianta *a*

Caracteristicile	Coloana *1*		Coloana *2*		Coloana *3*		Coloana *2*		Coloana *3*	
	Talere cu sită						Talere cu clopote			
	vîrf	bază	vîrf	bază	vîrf	bază	vîrf	bază	vîrf	bază
Temperatura, °C	136	190	150	180	144	166	160	200	145	185
Presiunea, kgf/cm²	0,2	3,0	0,2	0,5	0,2	1,0	0,2	0,7	0,2	1,2
Rația de reflux										
— reflux cald	100	—	8,63	—	12,7	—	13	—	14	—
— reflux rece	82	—	7	—	9,63	—	7	—	6,8	—
Nivelul lichidului pe taler, mm H_2O	40	40	40	40	40	40	—	—	—	—
Viteza vaporilor m/s										
— în fantele talerului	5,4	3,0	5,4	4,76	5,35	3,45	—	—	—	—
— în coloană	1,08	0,42	0,87	0,775	1,07	0,65	0,6	0,55	0,79	0,5
Densitatea vaporilor, kg/m³	3,78	11,2	3,7	4,05	3,75	5,35	—	—	3,8	6,2

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.133

Caracteristicile tehnice ale coloanelor cu diferite construcţii pentru condiţii comparative

Dimensiunile coloanei		Nr. de talere	Tipul talerului	Coloana pentru o instalaţie	Consumul de metal pentru instalaţie t	Greutatea totală a construcţiei t	Distanţa între talere mm
Diametrul mm	Înălţimea mm						
			Separarea concentratelor *o*-xilenice				
3 400	62 000	80	cu clopote rotunde	2 în serie	452	—	600
3 200	74 500	150	cu site	1	229	240	400
			Separarea *o*-xilenului				
1 600	38 700	50	cu clopoţei rotunzi	1	39,36	—	600
1 400	30 500	50	cu site	1	20,30	—	400
			Separarea etil-benzenului				
3 800	70 500	100	cu elemente în formă de S	4 în serie	1 036	1 060	600
3 400	92 000	200	cu site	2 în serie	686	702	400
3 400	72 400	150	cu site	3 în serie	816	834	400
3 400	66 000	135	cu site	3 în serie	765	720	400

coloanelor cu talere sită reprezintă aproximativ 63% din consumul pentru coloanele cu talere cu clopote.

În varianta din fig. I.143, *b* se folosesc talere cu sită; pentru o coloană industrială distanţa între talere este de 450 mm, secţiunea liberă a talerului fiind de 0,505 m² sau 13,4% din suprafaţa totală, diametrul coloanei 2 212 mm, înălţimea 53 660 mm, greutatea unei coloane atinge 59 t, iar capacitatea instalaţiei fiind de 75 t/zi raportat la materia primă.

Caracteristicile funcţionării instalaţiei după varianta *b* sînt date în tabelele I.134 şi I.135.

Tabela I.134

Bilanţul de materiale al fracţionării pentru varianta *b*

Materialele	Recuperarea % greut.		Compoziţia % greut.					Proprietăţi fizice			
	Din materia primă	Din conţinut	Etil-benzen	*o*-xilen	*p*-xilen	*m*-xilen	Parafine	d_{15}	Iniţial °C	Final °C	n_{15}
Materia primă	100	—	20,7	22,1	18,5	38,7	—	0,873	138,0	141,4	1,4989
o-Xilen	21,8	98,6	—	99,4	0,6	—	—	0,885	143,7	144,7	1,5056
p-Xilen	10,9	59,0	—	0,2	97,7	2,1	—	0,866	136,6	138,1	—
Etil-benzen	19,5	94,0	99,4	—	0,4	—	0,2	0,872	135,5	134,4	—
Reziduu	47,8	—	4,3	9,1	86,6	—	—	0,872	138,4	140,9	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.135

Parametrii de funcționare pentru varianta *b*

Parametrii	Coloana de xilen [1]		Coloana de etil-benzen [2]	
	vîrf	bază	vîrf	bază
Temperatura, °C	145	189	140	190
Presiunea, kgf/cm²	0,8	1,6	0,1	1,3
Rația de reflux rece	14	—	100	—
Viteza vaporilor, m/s	0,83	0,65	0,94	0,56
Numărul talerelor	200		300	

[1]) Două coloane cu 100 talere fiecare; *o*-xilenul se scoate pe talerul 180—190 (socotit de sus), din baza coloanei eliminîndu-se C_{9+}.
[2]) Trei coloane cu 100 talere fiecare.

După cum se vede din bilanțul de materiale atît pentru varianta *a* cît și pentru varianta *b*, împreună cu etil-benzenul se separă și cantități mici de parafine, izomeri ai heptanului care se îndepărtează în cea mai mare parte o dată cu fracțiunea benzen-toluen în procesul de obținere a stirenului; din această cauză cerințele privind limitarea conținutului în parafine al etil-benzenului sînt mai puțin severe [27—29].

În fig. I.144 este reprezentată variația rației de reflux în funcție de numărul de talere pentru diferite grade de recuperare a etil-benzenului de 99,9%, iar în fig. I.145, variația gradului de recuperare în funcție de numărul de talere teoretice pentru rația constantă de reflux, 100. Variația costului separării etil-benzenului de 99,9% la un grad de recuperare de 90% în funcție de numărul de talere teoretice și de rația de reflux este dată în fig. I.146.

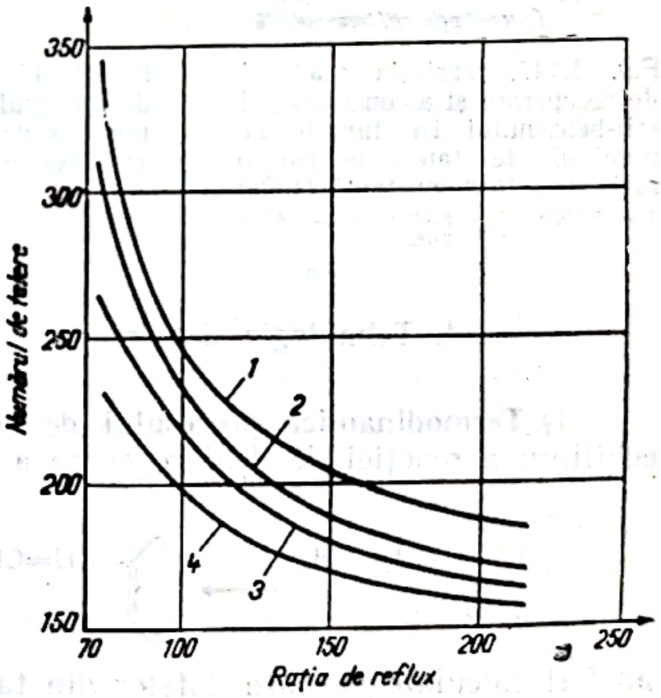


Fig. I.144. Variația rației de reflux în funcție de numărul de talere pentru diferite grade de recuperare a etil-benzenului de 99%:
1 — 90%; *2* — 80%; *3* — 70%; *4* — 60%.

Scanned with OKEN Scanner

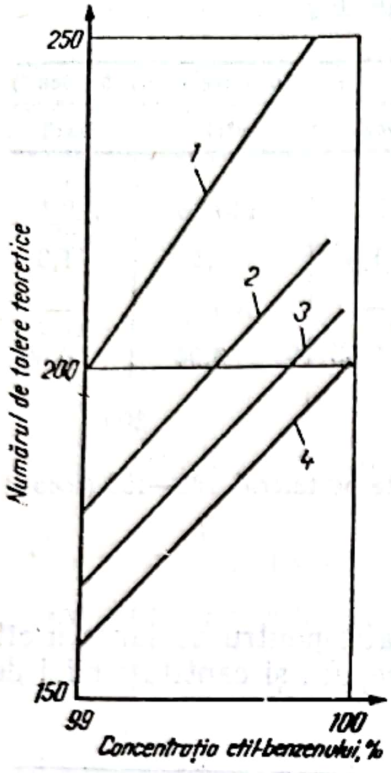


Fig. I.145. Variația gradului de recuperare și a concentrației etil-benzenului în funcție de numărul de talere pentru o rație de reflux constantă (100): *1* — 90%; *2* — 80%; *3* — 70%; *4* — 60%.

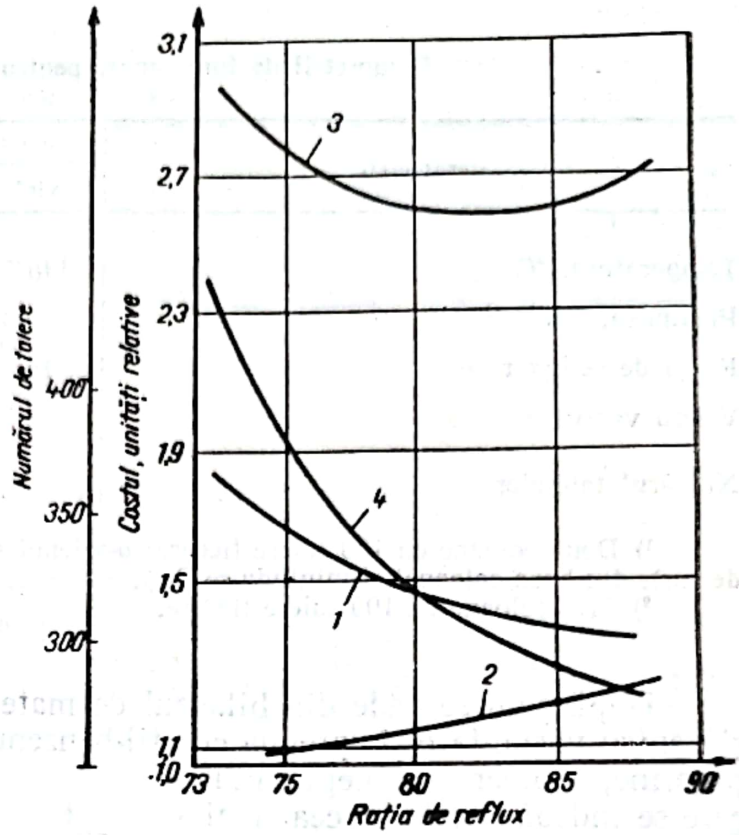
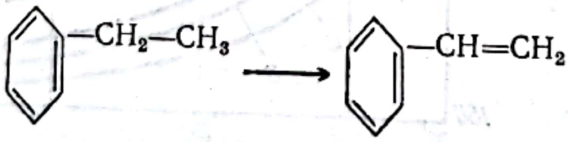


Fig. I.146. Costul separării etil-benzenului în funcție de numărul de talere și de rația de reflux, pentru o puritate de 99,9% și un grad de recuperare de 90%: *1* — investiția specifică; *2* — energie; *3* — cheltuieli generale; *4* — numărul de talere.

d. Tehnologia dehidrogenării etil-benzenului

1) **Termodinamica procesului de dehidrogenare.** Valorile constantei de echilibru a reacției de dehidrogenare a etil-benzenului:



$$+ H_2; \quad \Delta H = +28{,}7 \text{ kcal/mol}$$

au fost calculate pe baza datelor din tabelele I.136 și I.137 și sînt date în tabela I.138 [30]. Concentrațiile la echilibru la presiunea atmosferică la diferite temperaturi [40] sînt date în fig. I.147, iar variația raportului stiren: etil-benzen pentru diferite temperaturi în funcție de presiunea parțială a hidrogenului este reprezentată în fig. I.148.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.136

Datele termodinamice pentru etil-benzen şi stiren la 298,16°K

Componenta	Starea de agregare	$\Delta H^0_{c\,298,16}$ [1] kcal/mol	$\Delta H^0_{f\,298,16}$ [2] kcal/mol	$\Delta S^0_{f\,298,16}$ [3] cal/grd	$\Delta F^0_{f\,298,16}$ [4] kcal/mol
Etil-benzen	lichid	1091,03 ± 0,17	–2,98 ± 0,20	–106,08	28,61
Etil-benzen	gaz	1101,13 ± 0,17	7,12 ± 0,20	– 80,79	31,21
Stiren	lichid	1050,40 ± 0,20	24,72 ± 0,20	– 78,94	48,25
Stiren	gaz	1060,90 ± 0,20	35,22 ± 0,24	– 53,24	51,09

[1]) $\Delta H^0_{c\,298,16}$ reprezintă căldura degajată prin comubstia hidrocarburei cu oxigen gazos cu formare de CO_2 gazos şi apă lichidă la 25°C şi presiune constantă

[2]) $\Delta H^0_{f\,298,16}$ reprezintă creşterea conţinutului caloric pentru procesul de formare al hidrocarburii din elemente la 25°C.

[3]) $\Delta S^0_{f\,298,16}$ reprezintă creşterea entropiei pentru procesul de formare al hidrocarburei din elemente la 25°C.

[4]) $\Delta F^0_{f\,298,16}$ reprezintă creşterea energiei libere pentru procesul de formare a hidrocarburii din elemente la 25°C.

Tabela I.137

Valorile ΔH^0_f şi ΔF^0_f pentru etil-benzen şi stiren la diverse temperaturi

Temperatura °C	Etil-benzen		Stiren	
	ΔH^0_f kcal/mol	ΔF^0_f kcal/mol	ΔH^0_f kcal/mol	ΔF^0_f kcal/mol
25	7,120	31,208	35,22	51,10
27	7,063	31,357	35,19	51,20
127	5,218	34,741	33,83	56,74
227	3,699	48,544	32,72	62,61
327	2,488	57,646	31,81	68,67
427	1,529	66,921	31,08	74,87
527	0,798	76,302	30,51	81,16
627	0,266	85,779	30,09	87,53
727	—0,061	95,303	29,83	93,92
827	—0,230	104,840	29,69	100,33
927	—0,080	114,390	29,63	101,77
1027	—0,260	123,950	29,61	113,19
1127	—0,180	133,480	29,63	119,60
1227	—0,050	143,020	29,68	126,03

Scanned with OKEN Scanner

Tabela I.138

Valorile constantei de echilibru (calculate) pentru dehidrogenarea în etil-benzen la stiren

Temperatura °C	$\Delta H°$ kcal/mol	$\Delta F°$ kcal/mol	lg K_p	K_p, at
25	28,100	19,892	—14,5836	$2,61 \cdot 10^{-15}$
27	28,107	19,843	—14,4522	$3,53 \cdot 10^{-15}$
127	28,612	16,999	—9,2891	$5,14 \cdot 16^{-10}$
227	29,021	14,066	—6,1477	$7,12 \cdot 10^{-7}$
327	29,322	11,024	—4,0160	$9,65 \cdot 10^{-5}$
427	29,551	7,949	—2,4817	$3,30 \cdot 10^{-3}$
527	29,712	4,858	—1,3269	$4,71 \cdot 10^{-2}$
627	29,824	1,751	—0,4252	$3,75 \cdot 10^{-1}$
727	29,891	—1,383	—0,3022	$2,00 \cdot 10^{0}$
827	29,920	—4,510	0,8961	$7,87 \cdot 10^{0}$
927	29,910	—7,620	1,3877	$2,44 \cdot 10^{1}$
1027	29,870	—10,760	1,8090	$6,44 \cdot 10^{1}$
1127	29,810	—13,880	2,1667	$1,46 \cdot 10^{2}$
1227	29,730	—16,990	2,4752	$2,99 \cdot 10^{2}$

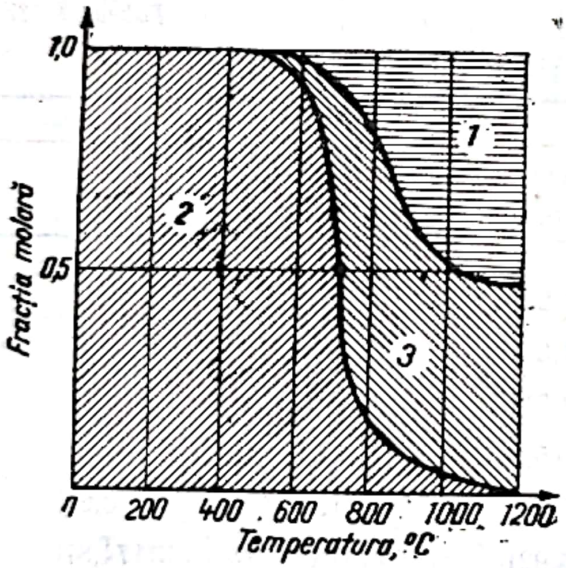


Fig. I.147. Concentrațiile de echilibru și sistemul etil-benzen-stiren-hidrogen la diferite temperaturi și presiune atmosferică: *1* — stiren; *2* — etil-benzen; *3* — hidrogen.

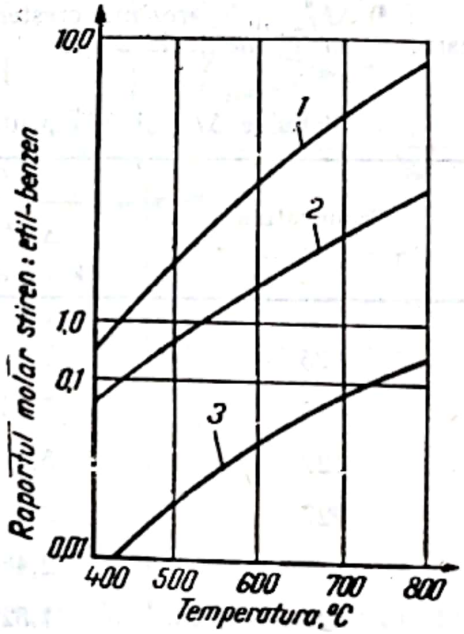
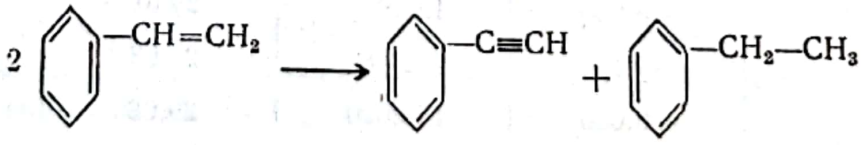


Fig. I.148. Variația raportului molar stiren: etil-benzen în funcție de presiunea parțială a hidrogenului: *1* — 0,01 at; *2* — 0,1 at; *3* — 1,0 at.

Reacția de dehidrogenare a etil-benzenului poate fi însoțită de formarea fenil-acetilenei prin dehidrogenarea stirenului sau prin disproporționarea a două molecule de stiren după reacția:



Valorile constantei de echilibru K_p (calculate) pentru reacţia de dehidrogenare a stirenului sînt date în tabela I.139, iar pentru reacţia de disproporţionare a stirenului la etil-benzen şi fenil-acetilenă în tabela I.140.

Tabela I.139

Valorile calculate ale constantei de echilibru K_p pentru reacţia stiren $\rightleftarrows$ fenil-acetilenă + hidrogen

Temperatura °C	$\Delta H°$ kcal/mol	$\Delta F°$ kcal/mol	lg K_p	K_p, at
327	38,946	23,388	—8,5202	$3,01 \cdot 10^{-9}$
527	39,572	18,086	—4,9402	$1,15 \cdot 10^{-5}$
727	40,120	12,645	—2,7633	$1,73 \cdot 10^{-3}$
927	40,616	7,082	—1,2897	$5,13 \cdot 10^{-2}$
1127	41,071	1,481	—0,2312	$5,87 \cdot 10^{-1}$
1227	41,287	—1,370	+0,1996	$6,32 \cdot 10^{0}$

Tabela I.140

Valorile calculate ale constantei de echilibru K_p pentru reacţia 2 mol stiren $\rightleftarrows$ etil-benzen + + fenil-acetilenă

Temperatura °C	$\Delta H°$ kcal/mol	$\Delta F°$ kcal/mol	lg K_p	K_p, at
327	9,624	12,364	—4,5042	$3,13 \cdot 10^{-5}$
527	9,800	13,228	—3,6132	$3,44 \cdot 10^{-4}$
727	10,229	14,028	—3,0655	$8,60 \cdot 10^{-1}$
927	10,706	14,702	—2,6775	$2,10 \cdot 10^{-3}$
1127	11,261	15,361	—2,3979	$4,0 \cdot 10^{-3}$
1227	11,557	15,620	—2,756	$5,30 \cdot 10^{-3}$

În fig. I.149 este reprezentată variaţia concentraţiilor de echilibru în sistemul stiren, fenil-acetilenă şi hidrogen în funcţie de temperatură [42], iar în figura I.150 pentru reacţia de disporporţionare a stirenului [42].

După cum se vede, fenil-acetilena este prezentă alături de stiren în cantităţi foarte mici (p.p.m.) chiar la temperaturi joase, cantitatea crescînd cu temperatura.

Temperaturile de congelare şi de fierbere ale fenil-acetilenei fiind foarte apropiate de cele ale stirenului, practic nu poate fi separată de stiren.

Alte reacţii secundare care au loc sînt:

$$C_6H_5C_2H_5 \longrightarrow 8C + 5H_2 \qquad \Delta H = -0,41 \text{ kcal/mol}$$

$$8C + 16\,H_2O \longrightarrow 8CO_2 + 16\,H_2 \qquad \Delta H = +190,08 \text{ kcal/mol}$$

$$C_6H_5 \cdot C_2H_5 \longrightarrow C_6H_6 + C_2H_4 \qquad \Delta H = +24,3 \text{ kcal/mol}$$

$$C_6H_5 \cdot C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_3 + CH_4 \qquad \Delta H = -15,4 \text{ kcal/mol}$$

$$C_6H_5 \cdot C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + C_2H_6 \qquad \Delta H = -10,0 \text{ kcal/mol}$$

Scanned with OKEN Scanner

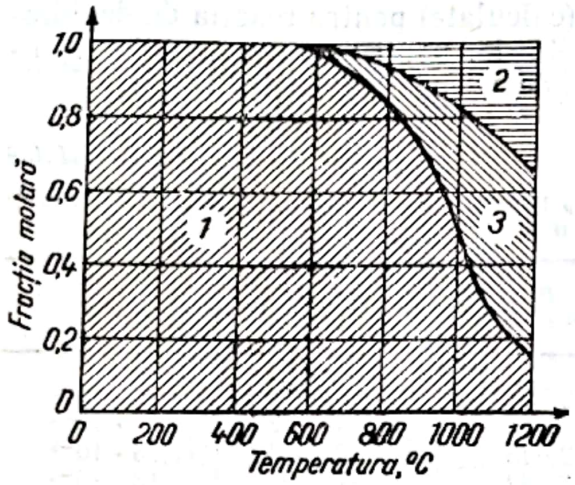


Fig. I.149. Concentrațiile la echilibru în sistemul stiren-fenil-acetilenă-hidrogen la diferite temperaturi:
1 — stiren; *2* — fenil-acetilenă; *3* — hidrogen.

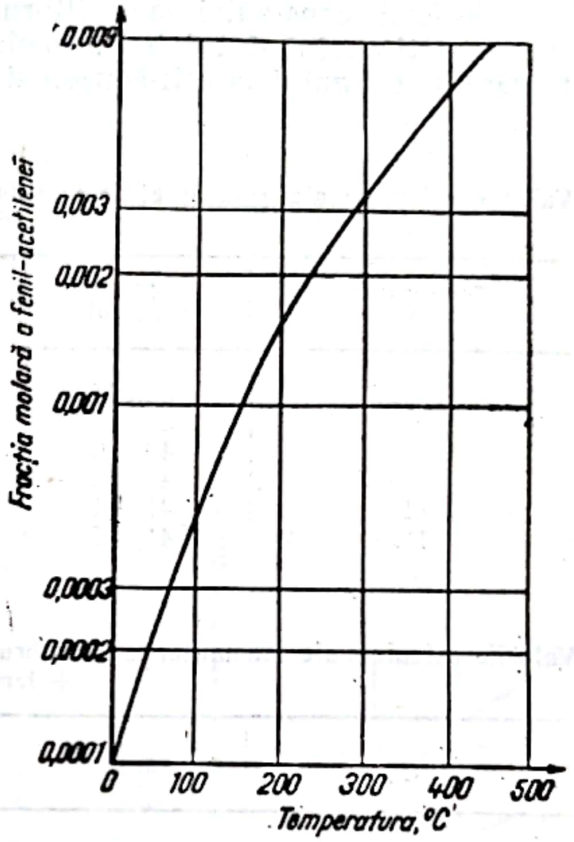


Fig. I.150. Variația concentrației fenil-acetilenei la echilibru în funcție de temperatură pentru reacția de disproporționare a stirenului la etil-benzen și fenil-acetilenă.

Prin reacții radicalice se mai formează circa 0,1% izopropil-benzen și α-metil-stiren (calculat față de stirenul produs) și urme de butil-benzen. Se formează de asemenea circa 0,7% hidrocarburi cu temperatură de fierbere înaltă: difenil-etan, stilben etc.

Ca urmare a reacțiilor secundare, căldura efectivă consumată de reacție este de 33,2 kcal/mol stiren [31].

2) **Catalizatorii de dehidrogenare.** Stirenul poate fi obținut prin dehidrogenare termică (omogenă) a vaporilor de etil-benzen la 500—800°C, însă pe lîngă stiren se formează cantități mari de produse secundare (benzen, etilenă, metan, toluen și polimeri) care pot fi micșorate conducînd reacția de dehidrogenare în prezența catalizatorilor selectivi. De obicei se dehidrogenează etilbenzen în prezență de diluant inert pentru micșorarea presiunii parțiale a etil-benzenului, ceea ce favorizează reacția de dehidrogenare și micșorează depunerile de cărbune pe catalizator în timpul reacției. Ca diluanți se pot folosi bioxidul de carbon, benzenul, azotul, metanul. Industrial se utilizează vapori de apă care în același timp regenerează catalizatorul prin formarea gazului de apă cu cocsul depus pe catalizator, și sînt și agent de transfer termic. Raportul hidrocarbură: abur variază în funcție de tipul reactoarelor de dehidrogenare de la 1 : 1,2, pentru reactoarele izoterme, la 1 : 2,6, pentru reactoarele adiabatice.

Primii catalizatori utilizați industrial au fost amestecuri de oxizi metalici greu reductibili de exemplu: 50% ZnO, 40% Al_2O_3 și 10% CaO cu care se obțineau selectivități de 80% [32, 33].

Ulterior s-a preparat un catalizator autoregenerativ, pe bază de oxid de zinc, cu compoziţia 77,5% ZnO, 7,5% Al_2O_3, 4,7% CaO, 4,7%MgO, 2,8% K_2SO_4 şi 2,8% K_2CrO_4 [34]. Componenta activă a acestui catalizator este oxidul de zinc, oxidul de aluminiu fiind un activator.

Absenţa sau cantităţile prea mici de oxid de aluminiu determină temperaturi de reacţie înalte, iar cantităţile prea mari favorizează reacţiile secundare.

Oxidul de calciu este necesar pentru catalizarea reacţiei de oxidare a cărbunelui depus pe catalizator [32].

O bazicitate mai mare a catalizatorului este avantajoasă şi se realizează cu adaosuri de săruri de potasiu (K_2SO_4 şi K_2CrO_4). Acesta din urmă se descompune în condiţiile reacţiei în K_2O şi Cr_2O_3, ceea ce implică o creştere a bazicităţii catalizatorului şi o activare a acestuia.

De asemenea şi catalizatorii folosiţi pentru dehidrogenarea butilenelor sînt activi.

Pentru dehidrogenarea etil-benzenului se mai poate utiliza şi oxidul de fier, fără suport, cu carbonat de potasiu drept promotor. Industrial se utilizează un catalizator cu compoziţia: 90% Fe_2O_3, 4% Cr_2O_3 şi 6% K_2CO_3, care la raporturi abur: hidrocarbură relativ mari nu mai necesită regenerare. Acest avantaj a dus la înlocuirea catalizatorului cu suport de oxid de magneziu. Pe aceşti catalizatori se obţin 170 g stiren/l. catalizator. h.

Catalizatorul cunoscut sub denumirea de K-12 este utilizat cu rezultate bune la dehidrogenarea izopropil-benzenului şi etil-benzenului [35] şi prezintă cicluri de funcţionare de 22 h urmate de 2 h de regenerare. În lucrările de specialitate [34] sînt descrişi şi alţi catalizatori.

Pentru mărirea suprafeţei catalizatorilor, în procesul de fabricare al acestora se introduc 10—12% substanţe care se descompun în timpul calcinării: polimeri formaldehidici, complecşi de uree ca Zn $[CO(NH_2)_2]_2SO_4$, $Zn[CO(NH_2)_2]_2.(OH)_2$, Cr $[CO(NH_2)_2]_6.(Cr_2O_7)_3$. Catalizatorii rezultaţi permit o dublare a încărcării reactorului, gazele de reacţie circulînd în reactor cu o viteză de 5 m/s; dar se lucrează în acest caz la o temperatură cu 20—30°C mai înaltă pentru a menţine conversia; ca urmare a unei cracări mai avansate a etil-benzenului, randamentul în stiren scade cu 1%.

Performanţele unor catalizatori sînt date în tabela I.141.

3) **Cinetica dehidrogenării etil-benzenului la stiren.** Studii amănunţite ale reacţiei de dehidrogenare sînt cuprinse în literatura de specialitate [36, 37].

Simplificînd procesul catalitic în principal la reacţiile de dehidrogenare, dezalchilare şi demetanizare:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2 \quad (1)$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \quad (2)$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4 \quad (3)$$

ecuaţia vitezei de reacţie de dehidrogenare stabilită pe un catalizator cu regenerare frecventă este:

$$\frac{d(St)}{dW} = k_1\left(P_{EB} - \frac{P_{Tt}\,P_{H_2}}{K_1}\right) \quad (4)$$

Tabela I. 141

Rezultate obținute cu unii catalizatori de dehidrogenare

Catalizatorul %	Durata de funcționare luni	Temperatura de reacție °C	Gaz rezidual $\frac{Nm^3}{100kg}$ stiren	În gazul rezidual, %			Reziduu %	Randamentul %
				CO_2	C_2H_4	CH_4		
50 ZnO; 40 Al_2O_3; 10 CaO	1—3	595—630	57—71	13—16	1—1,5	1,2—1,8	0,7—0,9	88—83
	4—6	615—640	50—60	10—13	2—4	2—4	1—1,8	83—75
	7—9	620—660	52—63	13—18	1,4	—	1—1,4	85—82
	9—12	630—675	73—81	15—20	2—3	2—3,4	2—3	79—70
77,5 ZnO; 7,5 Al_2O_3; 4,7 CaO;	1—3	560—590	35—40	8—9	0,2	0,6	0,4	93
4,7 MgO; 2,8 K_2SO_4; 2,8 K_2CrO_4	4—6	588—595	38—43	9—10	0,3	0,8	0,6	93—92
	7—9	590—605	38—45	10—11	0,3	1,4	0,6	92—90
	10—12	590—610	45	11,5	0,4	1,8	0,6	90
	13—18	600—615	44	12	0,4	1,8—2,5	0,6	90—88
85 Fe_2O_3; 7,7 ZnO; 0,7 Al_2O_3;	1—3	560—590	30—32	6—8	0,2	1,3	0,2	94
0,5 CaO; 0,5 MgO; 5 KOH;	4—6	575—600	32—33	8—9	0,3	1,5	0,2	93
0,3 K_2CrO_4; 0,3 K_2SO_4	7—9	585—610	32—35	8—9	0,4	1,7	0,25	92
	9—12	595—620	32—35	8,5—10	0,6	2,3	0,3	91
	13—18	600—620	34—40	9—11	0,8	2,4	0,4	91—89

Scanned with OKEN Scanner

în care: (St este cantitatea de stiren produs, în kmol/h;
W — cantitatea de catalizator, în kg;
K_1 — constanta de echilibru pentru formarea stirenului;
k_1 — constanta de viteză pentru reacţia de formare a stirenului, în kmol/h. at.kg catalizator;
P_{EB} — presiunea parţială a etil-benzenului, în at;
P_{St} — presiunea parţială a stirenului, în at;
P_{H_2} — presiunea parţială a hidrogenului, în at.

Prin integrarea ecuaţiei de viteză se obţine expresia:

$$\int_0^X \frac{(Y'+x)^2 dx}{(Y'^2-x^2)K_1-(Y'x)^2P} = \int_0^X \Phi_1\, dx = k_1C_1L; \qquad C_1 = \frac{P\rho A}{n_0K_1} \tag{5}$$

în care x este fracţia de etil-benzen, transformat în stiren;
Φ — fracţia care multiplică pe dx;
Y' — randamentul, în %;
L — înălţimea stratului de catalizator, în m;
n_0 — debitul de etil-benzen, în kmol/h;
P — presiunea totală, în at;
ρ — densitatea aparentă a catalizatorului, în kg/m³;
A — aria secţiunii transversale a stratului de catalizator, în m².

Pentru calculul înălţimii stratului de catalizator L, integrarea se efectuează grafic folosind diagrama conversie x funcţie de randament Y', obţinută pe baza datelor experimentale (fig. I.151); rezultatele sînt repretate în fig. I.152. Din ecuaţia dreptei rezultă pentru constanta de viteză a reacţiei de dehidrogenare relaţia:

$$\lg k_1 = -\frac{11\,370}{4,575\,T} + 0,883 \tag{6}$$

În mod analog, pentru determinarea constantei de viteză pentru reacţia de dezalchilare (2) s-a pornit de la ecuaţia:

$$\frac{d(Bz)}{dW} = k_2P_{EB} \tag{7}$$

(B_z) fiind cantitatea de benzen,
pusă sub formă:

$$\int_0^y \left(\frac{Y'+x}{Y'-x}\right) dy = \int_0^y \Phi_2 dy = k_2C_2L \tag{8}$$

în care:

$$C_2 = \frac{P\rho A}{n_0}$$

iar x — fracţia de etil-benzen transformat în benzen.

Integrarea grafică folosind corelaţia aproximativă y/x funcţie de x a datelor experimentale (fig. I.153), duce pentru constanta vitezei de reacţie (fig. I.154) k_2 la ecuaţia:

$$\lg k_2 = -\frac{50\,800}{4\,575\,T} + 9,13 \tag{9}$$

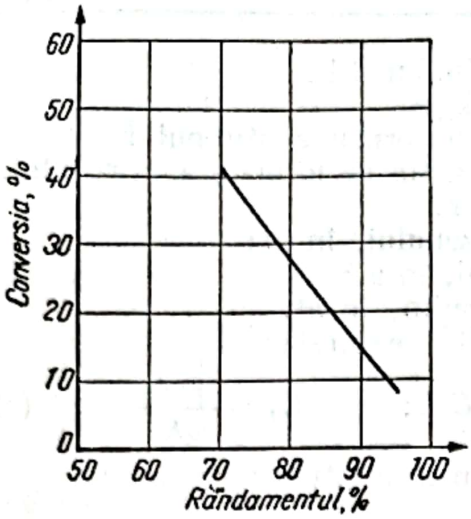


Fig. I.151. Variaţia conversiei etilbenzenului în funcţie de randament pentru catalizator autoregenerativ.

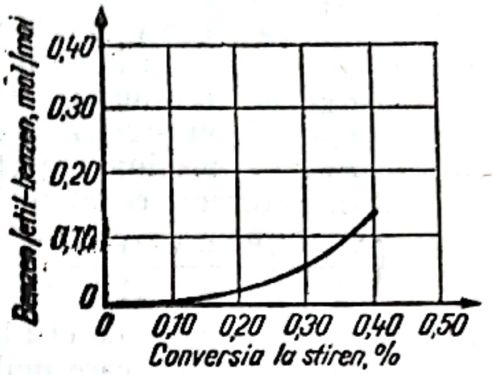


Fig. I.153. Formarea benzenului în funcţie de conversia la stiren.

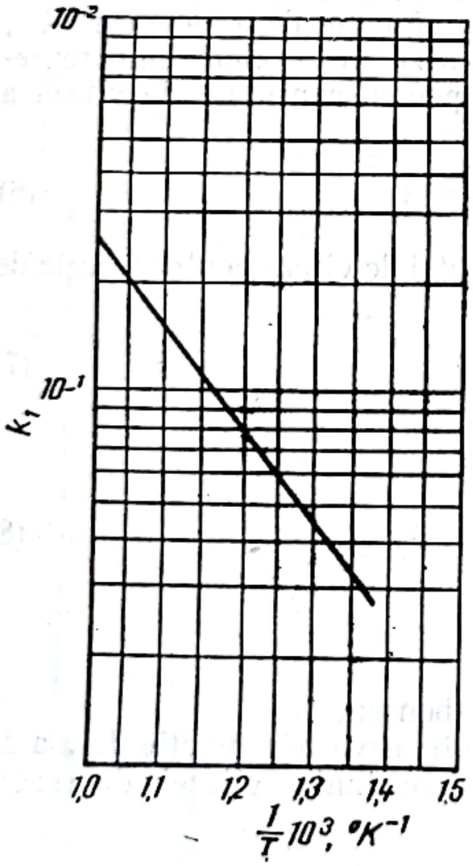


Fig. I.152. Variaţia constantei de viteză a reacţiei de formare a stirenului cu catalizator autoregenerativ, în funcţie de temperatură.

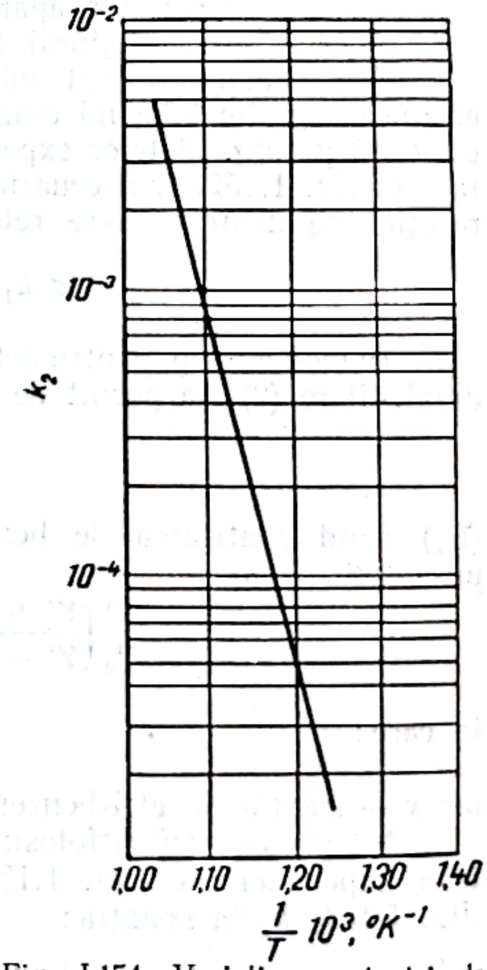


Fig. I.154. Variaţia constantei de viteză a reacţiei de formare a benzenului cu catalizator autoregenerativ, în funcţie de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

În mod asemănător se obţin datele privind formarea toluenului pornind de la ecuaţiile:

$$\frac{d(\mathrm{Tol})}{dW} = k_3 \Phi_{EB} P_{H_2} \tag{10}$$

$$\int_0^z \frac{(Y' + x)^2}{(Y' - x)(Y' x)} dz = \int_0^z \Phi_3 dz = k_3 C_3 L \tag{11}$$

$$C_3 = \frac{P^2 \rho A}{n_0}$$

Ecuaţia constantei vitezei de reacţie este:

$$\lg k_3 = -\frac{21\,800}{4\,575\,T} + 2{,}78 \tag{12}$$

În cazul unui catalizator autoregenerativ în prezenţa unei cantităţi apreciabile de abur, determinarea ecuaţiilor cinetice este mai dificilă, deoarece se efectuează în condiţii adiabatice iar la trecerea prin stratul catalitic avînd loc o cădere considerabilă de temperatură.

Pentru simplificare se consideră că stirenul este singurul produs al reacţiei al cărei echilibru este dat de relaţia:

$$K_1 = \frac{x^2 P}{(1-x)(1 + x + r)} \tag{13}$$

r fiind raportul molar abur: etil-benzen în alimentare.

Conversiile reale la echilibru sînt mai mici din cauza reacţiilor secundare şi formării hidrogenului în urma arderii cocsului depus pe catalizator.

Variaţia conversiei în lungul stratului de catalizator este dată de ecuaţia:

$$\frac{\Delta x}{\Delta L} = k_4 C_4 \left[\frac{Y' - x}{Y'} - \frac{N_0 P}{k_1} \frac{x^2 r_{H_2}}{Y'}\right]_m \tag{14}$$

$$C_4 = \frac{N_0 P_m \rho A}{n_0}$$

în care: k_4 este constanta vitezei reacţiei de formare a stirenului, în kmol/h. at. kg catalizator;

N_0 — fracţia molară de etil-benzen intrat în reactor;

r_{H_2} — kmol hidrogen produs pe kmol de etilen-benzen consumat;

P_m — presiunea totală medie pe înălţimea ΔL a reactorului.

Pentru constanta de viteză s-a determinat relaţia:

$$\lg k_4 = -\frac{4\,770}{T} + 4{,}10 \tag{15}$$

ecuaţie corectată pentru a ţine seama şi de reacţiile secundare, la:

$$\lg k_4 = -\frac{4\,755}{T} + 4{,}01 \tag{16}$$

Scanned with OKEN Scanner

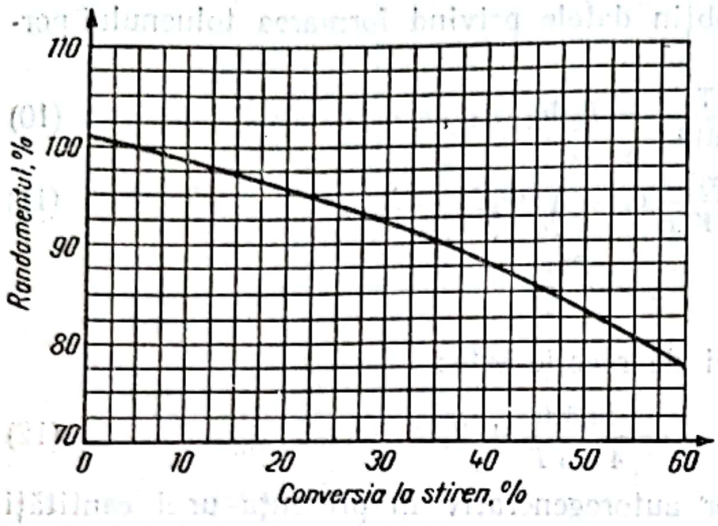


Fig. I.155. Variaţia randamentului în funcţie de conversie, cu catalizator autoregenerativ.

În fig. I.155 este reprezentată variaţia randamentului în funcţie de conversie, iar în fig. I.156 se reprezintă variaţia conversiei şi a temperaturii în lungul stratului de catalizator determinată pe baza relaţiilor expuse.

Ecuaţiile menţionate permit dimensionarea reactorului industrial şi determinarea condiţiilor optime de temperatură, raport abur : etil-benzen, conversie.

Date pentru o altă interpretare a cineticii dehidrogenării etil-benzenului s-au cules, în intervalul de temperaturi 520—560 °C la o viteză de volum între 800 şi 1 000 ml/l. h, în prezenţa unui catalizator format dintr-un amestec de oxizi metalici; viteza de reacţie s-a determinat după cantitatea de stiren format, observîndu-se o bună corelaţie cu cantitatea de hidrogen degajat [38]. Interpretarea cantitativă a cineticii reacţiilor catalitice monomoleculare a avut ca bază modelul introdus de Balandin, care presupune existenţa unei corespondenţe structurale între moleculele reactanţilor şi reţeaua cristalină a catalizatorului. Reacţia este precedată de un echilibru de adsorbţie a reactantului pe un sistem de două sau trei centre active adiacente într-o configuraţie geometrică care favorizează legarea dintre grupul reactant şi catalizator.

Din datele experimentale s-au calculat constantele de viteză ale reacţiei, presupusă de ordinul I:

$$k = 2{,}303(Z_2 + Z_3)A_1 \lg \frac{A_1}{A_1 - m} - m(Z_2 + Z_3 - 1) \quad (17)$$

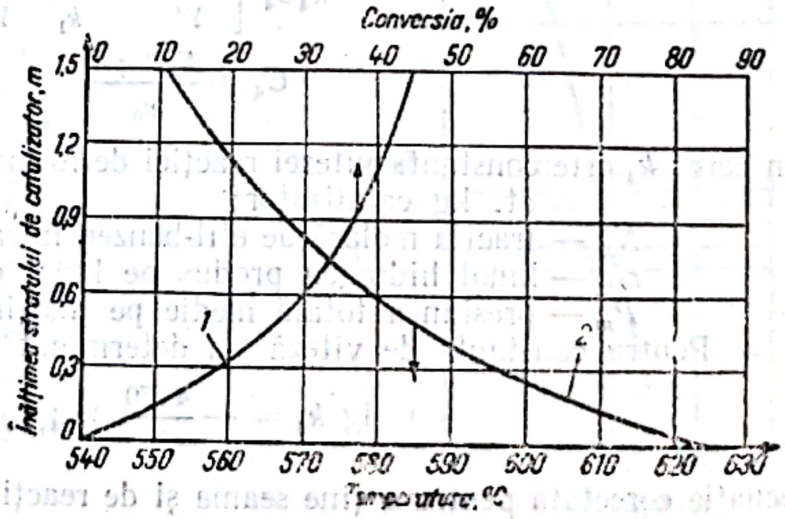


Fig. I.156. Variaţia conversiei şi temperaturii în lungul stratului de catalizator:
1 — conversie; 2 — temperatură.

în care: Z_2 și Z_3 sînt coeficienții relativi de adsorbție a produselor de reacție (stiren și hidrogen);
A_1 este debitul de substanță trecută peste catalizator în unitatea de timp;
m — cantitatea de produs rezultat.

Pentru determinarea coeficienților relativi de adsorbție a produselor de reacție — stiren și hidrogen — au fost determinate, în condiții similare, vitezele de dehidrogenare ale amestecurilor binare etil-benzen-stiren și etil-benzen-hidrogen, valorile numerice ale coeficienților relativi de adsorbție calculîndu-se cu formula:

$$Z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1} \qquad (18)$$

în care: m_0 și m reprezintă cantitatea de produs de reacție format la trecerea substanței și a unui amestec conținînd p procente substanță și produsul de reacție pentru care se determină Z.

După cum se vede din tabela I.142 coeficienții relativi de adsorbție ai stirenului variază de la 4,8, la 520°C, la 1,5, la 550 °C. S-a constatat că coeficientul relativ de adsorbție a hidrogenului nu se modifică cu temperatura și este egal cu 0,7.

Constantele de viteză, calculate pe baza datelor experimentale, conform ecuației (18) sînt date în tabela I.143 ([38].

Tabela I. 142

Coeficienții relativi de adsorbție ai amestecului etil-benzen-stiren (19,5% stiren)

Temperatura, °C	m_0	m	Z
520	5,4	2,5	4,8
530	8,0	4,3	3,4
540	11,5	7,4	2,3
550	15,0	11,0	1,5

Tabela I.143

Constanta de viteză a reacției de dehidrogenare a etil-benzenului și funcțiile termodinamice ale dizlocuirii prin adsorbție a etil-benzenului, de stiren

Temperatura, °C	$k \cdot 10^2$ g/mol · min	ΔF cal/mol	ΔH kcal/mol	ΔS cal/mol
520	0,292	2 465		44,5
530	0,370	1 950	32,8	43,2
540	0,5120	1 344		42,0
545	0,7800	715,8		40,7

Energia de activare calculată din constantele de viteză a reacției a fost găsită de 36,1 kcal/mol și factorul preexponențial $\lg k_0 = 7{,}42$.

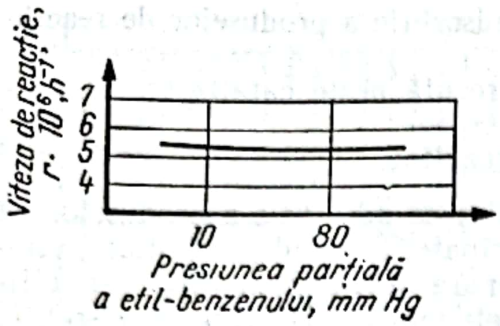


Fig. I.157. Variația vitezei reacției de dehidrogenare a etil-benzenului în funcție de presiunea parțială a etil-benzenului.

Pe baza coeficienților de adsorbție stabiliți s-au calculat variațiile energiei libere ΔF, a entalpiei ΔH și a entropiei ΔS, dizlocării prin adsorbție.

Studii recente [37] admițînd pentru interpretarea cantitativă a cineticii dehidrogenării etil-benzenului modelul Balandin, stabilesc pentru viteza de reacție a dehidrogenării etil-benzenului în intervalul 490—520°C, următoarea ecuație:

$$r = k_0 \frac{P_r}{\Sigma_i P_i Z_i} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

în care: P_r este presiunea parțială a reactantului;
P_i — presiunea parțială a substanței i, care participă la reacție;
ΔE — variația energiei de activare;
Z_i — raportul k_i/k_r între constanta de echilibru de adsorbție a substanței i și a reactantului.

Experiențele efectuate pentru verificarea influenței vaporilor de apă asupra vitezei de reacție au arătat (fig. I.157) că viteza de dehidrogenare de la o anumită limită, practic nu depinde de presiunea parțială a etil-benzenului, raportul $k_{H_2O}/k_{hidrocarbură} = Z_{H_2O}$ este practic nul, ceea ce arată că apa la temperatura de reacție nu este adsorbită pe centrele active ale catalizatorului.

Hidrogenul nu influențează viteza de reacție. Adsorbția pe centrele active are loc competitiv între etil-benzen și stirenul produs în reacție. Fenomenul este pus în evidență alimentîndu-se reactorul de dehidrogenare cu amestecuri cu conținut variabil de stiren. Rezultatele sînt date în tabela I.144. În tabela I.145

Tabela I.144

Viteza de dehidrogenare a etil-benzenului

Temperatura °C	Stiren în alimentare %	Viteza de reacție $r \cdot 10^6 \frac{\text{mol} \cdot \text{reacționați}}{\text{g} \cdot \text{min}}$
515,5	0	10,0
516,0	12,23	5,17
515,0	3,87	8,23
516,0	30,25	2,21
510,5	3,75	7,77
510,5	0	9,11
510,5	11,93	4,65
510,0	29,45	1,92
505,0	0	7,15
505,0	29,85	1,80
504,5	12,13	4,03
505,0	3,95	6,38
495,0	0	5,30
496,0	3,97	4,31
495,0	29,85	1,30
495,0	12,13	2,76

Tabela I.145

Coeficienții Z_i de adsorbție relativă

Temperatura °C	Z_i	
	α-metil-stiren / izopropil-benzen	stiren / etil-benzen
495	4,26	6,11
505	2,85	4,31
510	1,87	5,76
515	1,75	6,03

sînt date valorile lui Z_i aplicînd relaţia (18), considerînd probele cu un conţinut în produs al reacţiei < 15%, pentru a fi cît mai departe de condiţiile de echilibru.

Din examinarea datelor din tabele rezultă că micşorarea vitezei se datoreşte tendinţei stirenului de a se adsorbi pe centrele active.

Valoarea energiei de activare de 43,12 kcal/mol determinată de Carra este superioară celei de 36,1 kcal/mol determinată de Balandin, pentru catalizatorii pe bază de oxid de fier, energia legăturilor de adsorbţie fiind inferioară celei corespunzătoare pentru catalizatorii pe bază de oxid de crom, folosiţi de Carra [27].

4) **Procedee de dehidrogenare.** Etil-benzenul supus dehidrogenării trebuie să aibă o puritate mare, neadmiţîndu-se un conţinut de peste 0,2% xileni în cazul în care se obţine prin separare din fracţiunile xilenice, sau de peste 0,04% dietil-benzen în cazul în care se obţine prin alchilare; acesta din urmă se dehidrogenează la divinil-benzen care polimerizează foarte repede formînd polimeri insolubili şi îngreuind mult exploatarea. Benzenul conţinut în etil-benzen nu influenţează reacţia de dehidrogenare, uneori [39] fiind citată folosirea sa ca diluant în locul vaporilor de apă.

Reacţia de dehidrogenare se conduce la temperaturi cuprinse între 600 şi 630°C în reactoare adiabatice sau în reactoare izoterme.

În procesul adiabatic, amestecul de etil-benzen proaspăt şi etil-benzen recirculat din instalaţia de separare a stirenului este preîncălzit pînă la 85°C prin preluarea căldurii apei provenite din condensarea aburului tehnologic şi evaporat

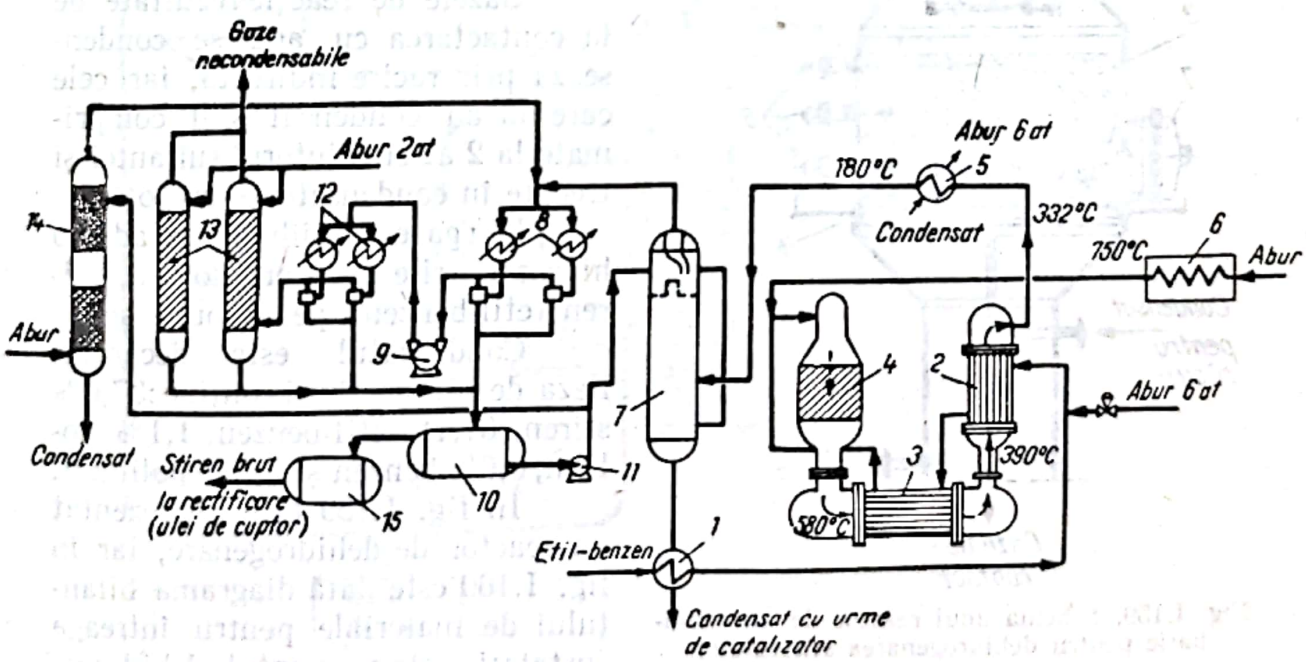


Fig. I.158. Schema tehnologică a instalaţiei de dehidrogenare a etil-benzenului: *1, 2, 3, 8, 12* — schimbătoare de căldură; *4* — reactor adiabatic; *5* — recuperator de căldură; *6* — cuptor pentru supraîncălzirea aburului; *7* — coloană; *9* — suflantă; *10* — rezervor; *11* — pompă; *13* — coloane de adsorbţie cu cărbune activ; *14* — coloană de desorbţie; *15* — rezervor pentru stiren brut.

în prezența de abur (circa 10% din aburul total circulat) la o temperatură mai joasă de 106°C. Schema tehnologică a procesului este reprezentată în fig. I.158. Cantitatea de căldură necesară evaporării este cedată de gazele de reacție.

În continuare, vaporii de etil-benzen se supraîncălzesc de la 150 la 560°C, după care împreună cu aburul supraîncălzit separat la 723°C intră în reactorul de dehidrogenare. Reglarea temperaturii amestecului etil-benzen-abur la intrarea în reactor se realizează în modul următor:

— la depășiri de temperatură: prin admisia de abur de 6 at la intrarea în reactor se readuce temperatura la normal;

— la scăderi de temperatură: se mărește temperatura aburului supraîncălzit.

La ieșirea din reactor, produsele de reacție au o temperatură de 565—580°C, căldura acestora fiind preluată în supraîncălzitor și evaporatorul de etil-benzen. După supraîncălzitor temperatura gazelor de reacție este de 396°C și după evaporator de 332°C.

O parte din entalpia corespunzătoare acestei temperaturi este recuperată pentru obținerea aburului de 6 at în cazanul recuperator.

Răcirea în continuare și separarea prafului de cazalizator antrenat se realizează prin contact direct cu apă, pînă la atingerea temperaturii de 105°C.

Gazele de reacție rezultate de la contactarea cu apă se condensează prin răcire indirectă, iar cele care nu au condensat sînt comprimate la 2 at cu ajutorul suflantei și trecute în condensatoare cu solă.

Din gazele reziduale se adsorb hidrocarburile (benzen, toluen, stiren, etil-benzen) pe cărbune activ.

Condensatul este decantat. Faza de hidrocarburi conține: 37,0% stiren, 61,1% etil-benzen, 1,1% toluen, 0,6% benzen și 0,2% polimeri.

În fig. I.159 este reprezentat un reactor de dehidrogenare, iar în fig. I.160 este dată diagrama bilanțului de materiale pentru întreaga instalație. Randamentul dehidrogenării este de peste 90% la conversii de 35—40%. Viața catalizatorului poate să depășească un an.

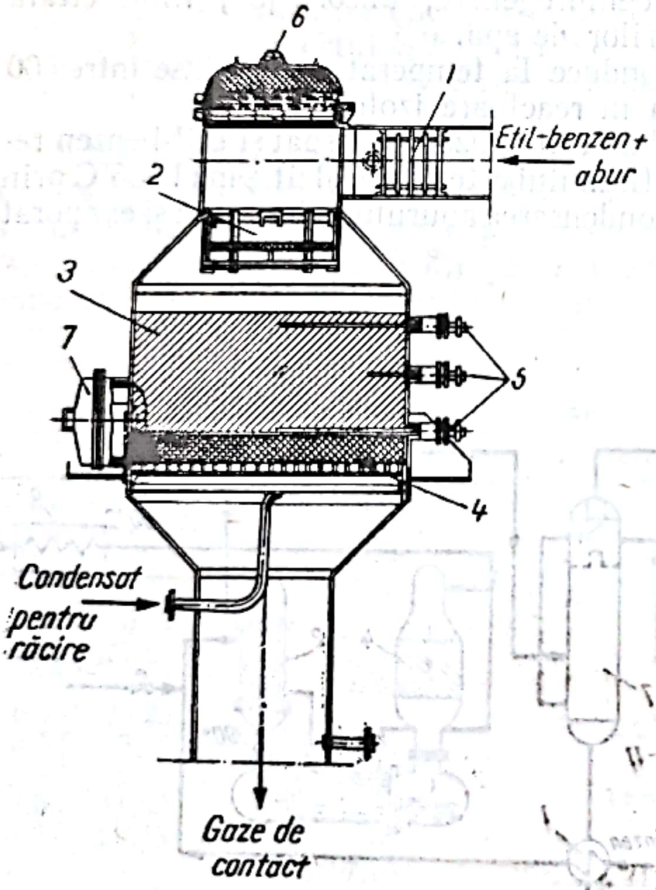


Fig. I.159. Schema unui reactor de tip adiabatic pentru dehidrogenarea stirenului:

1 — dispozitiv pentru amestecarea vaporilor de apă cu *n*-butilene; *2* — coș interschimbabil cu inele de umplutură; *3* — catalizator; *4* — inele de umplutură; *5* — termocupluri; *6* — gură de umplere cu catalizator; *7* — gură de evacuare a catalizatorului.

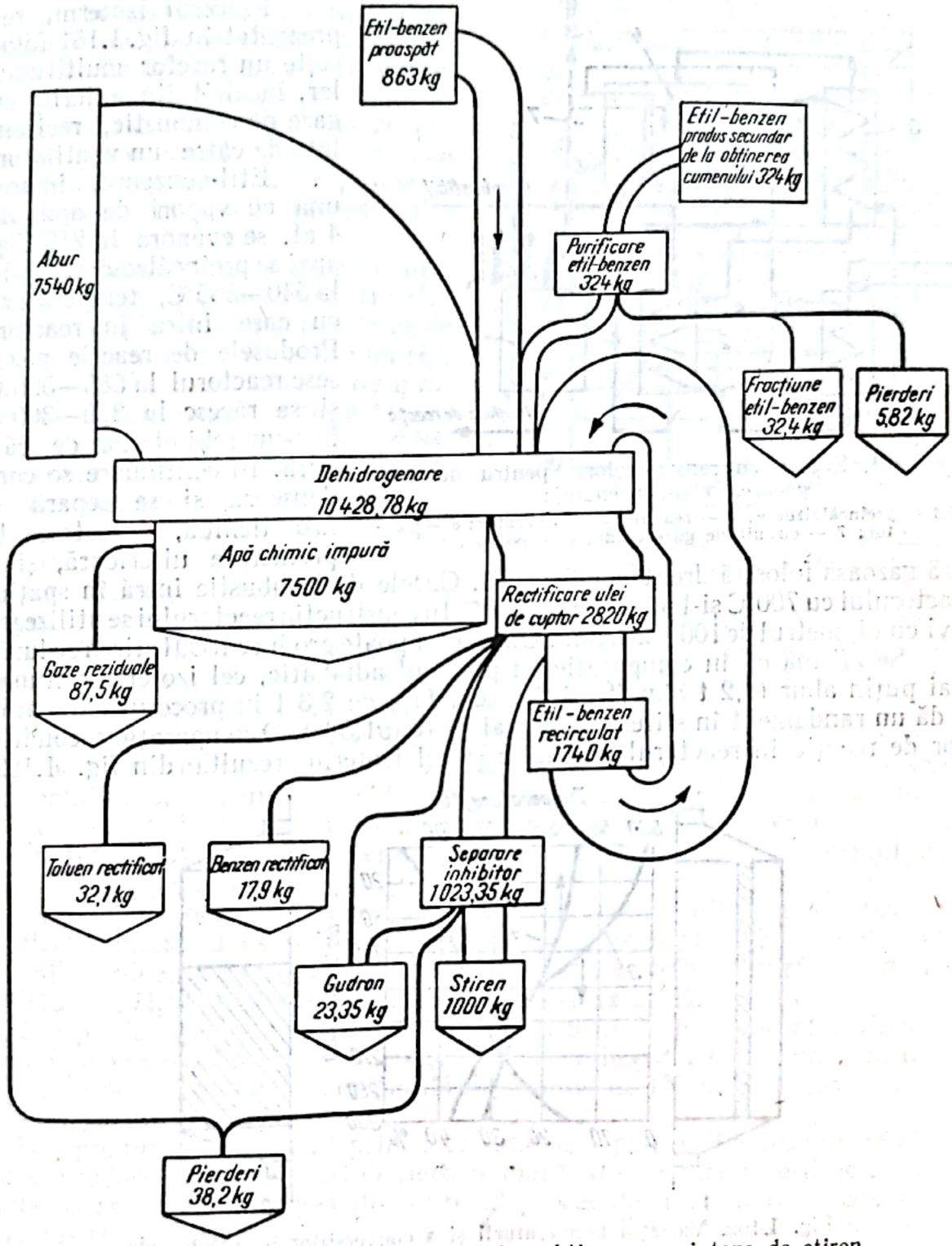


Fig. I.160. Bilanțul de materiale pentru obținerea unei tone de stiren.

Scanned with OKEN Scanner

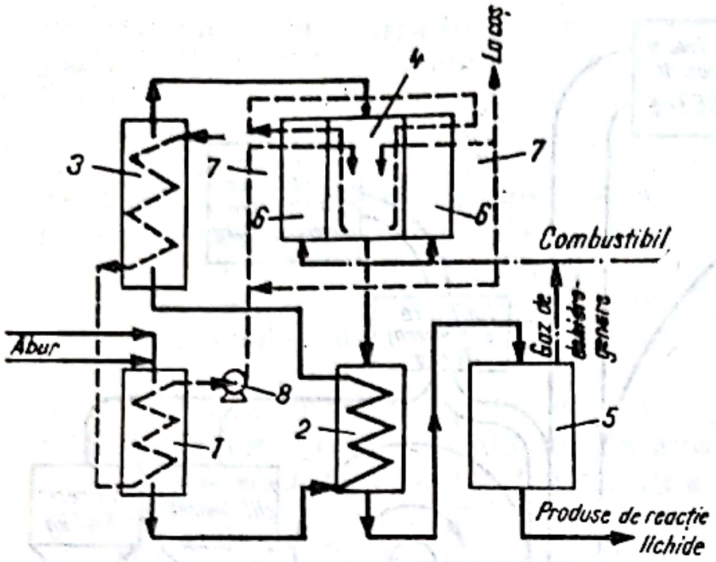


Fig. I.161. Reactor cu transfer caloric pentru dehidrogenarea etil-benzenului:
1,2,3 — preîncălzitoare; *4* — reactor; *5* — separator; *6* — cuptor; *7* — circuit de gaze calde; *8* — pompă.

Procesul izoterm, reprezentat în fig. I.161 folosește un reactor multitubular, încălzit din exterior cu gaze de combustie, recirculate de către un ventilator.

Etil-benzenul, împreună cu vapori de apă de 4 at, se evaporă la 210°C și apoi se preîncălzesc succesiv la 540—555°C, temperatură cu care intră în reactor. Produsele de reacție părăsesc reactorul la 585—595°C și se răcesc la 320—360°C într-un schimbător de căldură. În continuare se condensează și se separă o fază lichidă, care trece la prelucrare ulterioară, și o fază gazoasă folosită drept combustibil. Gazele de combustie intră în spațiul reactorului cu 700°C și-l părăsesc cu 620°C. În construcția reactorului se utilizează țevi cu diametrul de 100—200 mm. Un reactor poate produce 1800 t stiren pe lună.

Se afirmă că în comparație cu procesul adiabatic, cel izoterm consumă mai puțin abur (1,2 t abur/t etil-benzen, față de 2,3 t în procesul adiabatic) și dă un randament în stiren puțin mai mare (91,8%). O comparație a condițiilor de reacție în reactorul adiabatic și cel izoterm rezultă din fig. I.162.

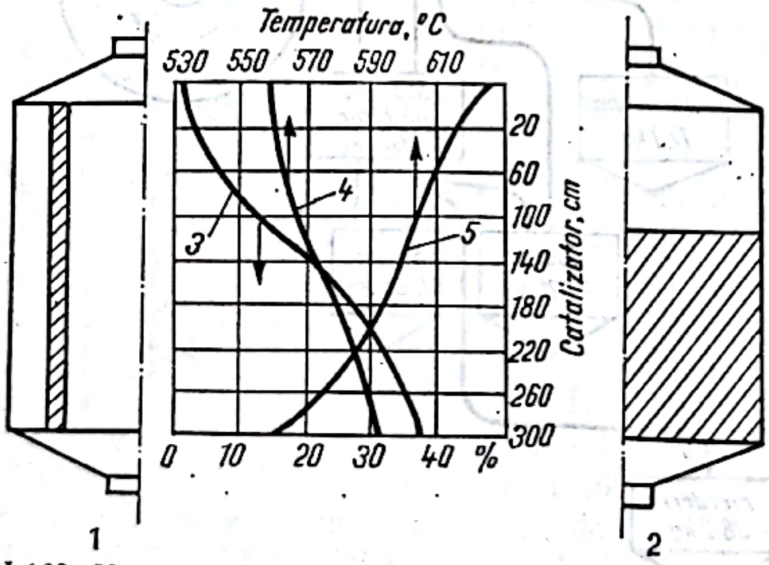


Fig. I.162. Variația temperaturii și a conversiilor în reactoarele de dehidrogenare ale etil-benzenului:
1 — reactor cu transfer caloric; *2* — reactor adiabatic; *3* — conversia; *4* — temperatura în reactorul cu transfer caloric; *5* — temperatura în reactorul adiabatic.

5) **Separarea stirenului.** Temperaturile de fierbere foarte apropiate ale etil-benzenului (136°C) și stirenului (145,2°C) impun un număr mare de talere pentru realizarea separării și implicit o cădere totală de presiune mare, ca sumă a căderilor de presiune pe fiecare taler, deci o temperatură înaltă la baza coloanelor.

Pentru separarea etil-benzenului de stiren sînt necesare aproximativ 75 de talere, și considerînd pierderea de presiune pe un taler de 4—5 mm Hg, se ajunge în baza coloanei la o supra-presiune de minimum 300 mm Hg.

Separarea prin rectificare la presiune atmosferică nu este posibilă, deoarece, după cum se vede din fig. I.163, la 100°C, într-o oră, polimerizează 4% din stiren, iar la 130°C circa 50%.

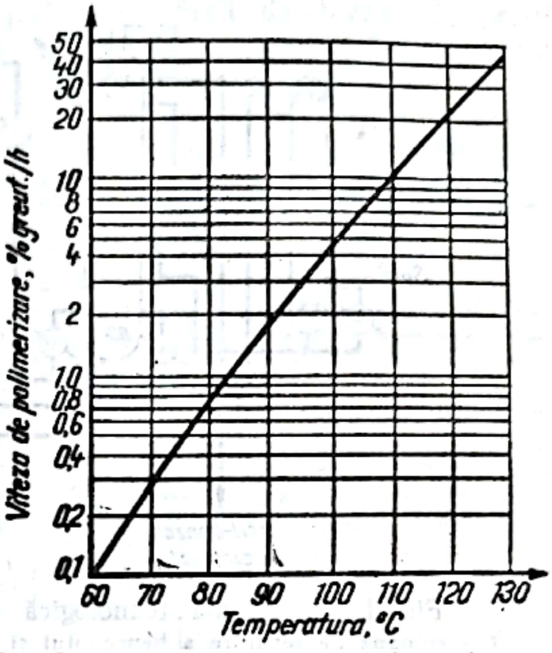


Fig. I.163. Variația vitezei de polimerizare a stirenului în funcție de temperatură.

La această dificultate trebuie adăugate în primul rînd condițiile de înaltă puritate impuse stirenului pentru polimerizare și în al doilea rînd necesitatea recuperării benzenului și toluenului la un grad de puritate care să permită recircularea benzenului la alchilare și folosirea toluenului la nitrare.

Pentru micșorarea pericolului de polimerizare a stirenului se aplică distilarea la presiuni remanente cît mai joase: de exemplu la 30 mm Hg în prezența inhibitorilor (sulf, *p-terț*-butil-pirocatechina), temperatura de fierbere este de numai 54°C, polimerizînd mai puțin decît 0,1% stiren/h.

În fig. I.164 este reprezentată schema tehnologică a procesului de separare a stirenului [40].

Din stirenul brut, care a percolat printr-un vas cu sulf pentru a dizolva o cantitate suficientă ca să inhibe polimerizarea, se separă în primul rînd benzenul și toluenul pe o coloană de 30 de talere, la 56°C la vîrf și 96°C la bază, 175 mm Hg presiune remanentă și la un reflux de 12 : 1.

Din produsul de vîrf se separă, prin rectificare la presiune atmosferică, benzenul pe o coloană de 40 de talere și rație de reflux 3 : 1, cu un conținut de 0,1% toluen și toluenul care distilă în interval de 1°C pe o coloană de 35 de talere.

Din produsul de bază al primei coloane se separă etil-benzenul de stiren și de produse cu temperaturi de fierbere mai înalte; separarea etil-benzenului este operația cea mai grea din întregul proces de fracționare, necesitînd 70—75 talere practice repartizate pe două coloane, lucrînd la o presiune remanentă de 20—30 mm Hg, ceea ce asigură posibilitatea micșorării temperaturii la bază, la 90°C. Pentru a evita supraîncălzirile locale, în fierbătoarele acestor coloane se menține un nivel foarte scăzut de lichid, iar pentru a evita

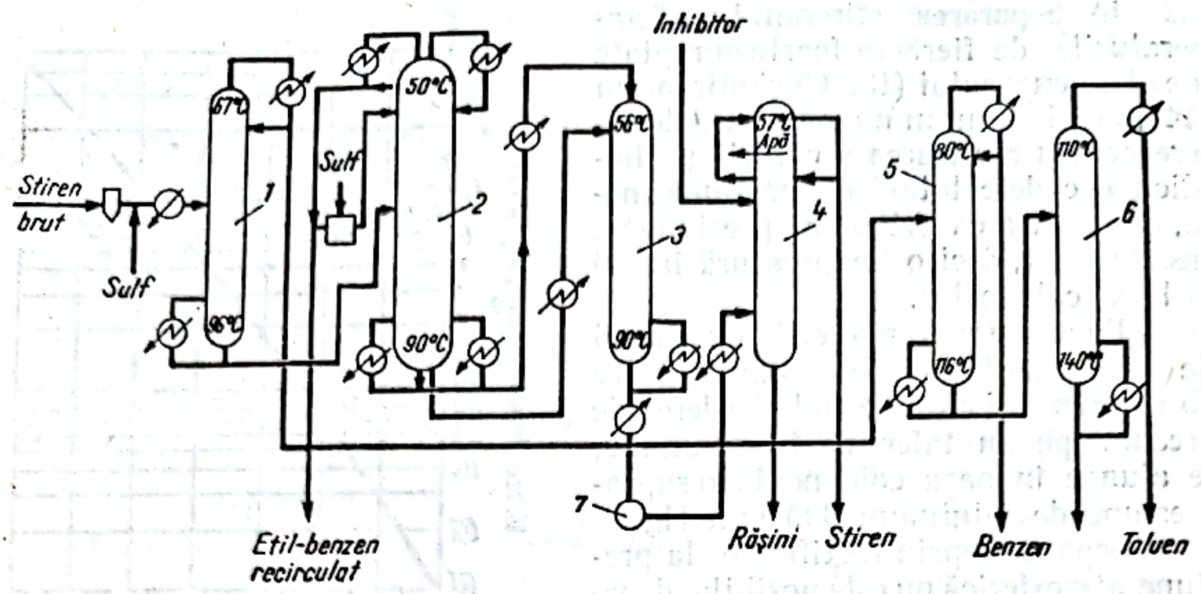


Fig. I.164. Schema tehnologică a instalației de rectificare a stirenului:
1 — coloană de separare a benzenului și a toluenului; *2,3* — coloane de separare a etil-benzenului; *4* — coloană de rectificare a stirenului; *5* — coloană pentru separarea benzenului; *6* — coloană pentru separarea toluenului; *7* — rezervor.

polimerizarea în refluxul coloanei de separare a etil-benzenului se introstiren duce sulf.

Etil-benzenul separat la vîrful primei coloane conține aproximativ 1% stiren și se poate recircula la dehidrogenare.

Produsul de bază care conține stiren se răcește pentru prevenirea polimerizării și se depozitează sub o presiune remanentă de 35 mm Hg.

Pentru separarea finală a stirenului de rășini și de sulf sînt prevăzute două coloane cu funcționare periodică, cu umplutură de inele, ceea ce permite o elasticitate tehnologică mare. Rația de reflux poate varia în limite largi, în funcție de puritatea urmărită, fiind reglată automat cu ajutorul analizoarelor de spectru în infraroșu [41—43].

Pentru inhibarea polimerizării în refluxul introdus în coloană se adaugă un inhibitor (de exemplu soluție de 0,0005% *p-terț*-butil-pirocatechină) în stiren.

Pentru stirenul necesar obținerii cauciucului butadien-stirenic, se impun condiții de puritate mai puțin severe. S-au folosit pentru separare coloane cu clopote cositorite în interior, în scopul evitării polimerizării inițiate de fier.

Într-o altă variantă, din produsele de dehidrogenare se separă prin distilare sub vid benzenul, toluenul și cea mai mare parte din etil-benzen; produsul de bază al coloanei respective este supus unei noi rectificări pentru îndepărtarea completă a etil-benzenului și este introdus în coloana de rectificare a stirenului.

Din produsul de vîrf al primei coloane se separă prin distilare la presiune atmosferică benzenul și toluenul de etil-benzen.

În tabela I.146 sînt date principalele condiţii de lucru şi caracteristici ale coloanelor de separare a stirenului corespunzătoare acestei scheme [18, 40].

Tabela I.146

Condiţiile de lucru ale principalelor coloane de separare a stirenului

Parametrul	Coloana 1		2		4		5	
	[18]	[40]	[18]	[40]	[18]	[40]	[18]	[40]
Numărul de talere	45	45	28	25	20	10	—	60
Talerele de alimentare	18	—	15	—	10	—	—	—
Distanţa dintre talere	0,4	—	0,4	—	0,3	—	—	—
Raţia de reflux	4 : 1	4,5 : 1	8 : 1	10 : 1	5 : 1	0,75	—	10 : 1
Diametrul coloanei	1,8	—	1,5	—	1,2	—	—	—
Conţinutul în stiren la intrare, %	—	40	—	80	—	100	—	1
Conţinutul în stiren în distilat, %	—	0,5–1	—	35–40	—	99,3	—	0
Conţinutul în stiren în produsul de bază, %	—	80	—	~100	—	50	—	1
Presiunea remanentă, mm Hg:								
— vîrf	25	30	15	30	10	30	—	760
— bază	175	210	75	120	50	75	—	900
Temperatura, °C								
— vîrf	45	35	35	40	35	40	—	100
— bază	100	92	85	85	85	80	—	150

Parametrii de funcţionare sînt daţi în tabela I.147.

Tabela I.147

Parametrii de funcţionare ai coloanei de dezinhibare a stirenului

Parametrul	Valorea
Numărul de talere teoretice	11,1
Inălţimea umpluturii, m	3,0
Tipul umpluturii, mm	15 × 15 × 3
Presiunea remanentă în vîrf, mmHg	15
Presiunea la bază, mmHg	35
Temperatura la bază, °C	57

Dezinhibarea stirenului se realizează prin rectificare în coloane cu umplutură. Alimentarea coloanei se face continuu, iar eliminarea reziduului, periodic.

Vaporii de stiren se condensează şi se răcesc pînă la circa 20°C, după care stirenul poate fi polimerizat.

În cazul în care stirenul este inhibat cu *p-terţ*-butil-pirocatechină şi nu conţine polimeri, îndepărtarea inhibitorului se poate realiza şi prin spălare în soluţie de hidroxid de sodiu.

e. Condiţii de calitate

Condiţiile de calitate impuse stirenului pentru polimerizare sînt date în tabela I.148.

Tabela I.148

Condiţiile de calitate impuse stirenului pentru polimerizare

Caracteristicile	Valoarea
Puritatea stirenului, % greut.	99,5 99,7
Culoarea	max. 15 unităţi pe scara APHA sau 25 unităţi pe scara Saybolt
Fenil-acetilenă, % greut. max.	0,02
Aldehide (sub formă de benzaldehidă), % greut.	0,02 — 0,01
Clor, % greut.	0,02 — 0,004
Peroxid (ca dietil-peroxid), % greut.	0,02 — 0,001
Polimeri, % greut.	0,1 — 0,0
Temperatura de congelare, °C	—30,6... —30,8
Greutatea specifică, gf/cm³	0,9038 — 0,9057
Viscozitatea la 25°C, cP max.	0,87
Indicele de refracţie n_D^{25}, min.	1,5434
Inhibitor	lipsă
Etil-benzen + izopropil-benzen, % greut.	0,3
p-terţ-Butil-pirocatechină, p.p.m.	10

Stirenul are o acţiune iritantă asupra ochilor şi căilor respiratorii, în special asupra plămînilor şi o acţiune depresivă asupra sistemului nervos central, putînd duce la pierderea cunoştinţei şi la moarte.

Concentraţia maximă tolerată timp de 60 min fără efecte grave este de 2500 p.p.m, iar concentraţia maximă tolerată zilnic timp de 7 h, de 650 p.p.m.

f. Indici tehnico-economici

Alchilarea benzenului, în fază lichidă, cu catalizator de clorură de aluminiu se realizează cu următorii indici tehnico-economici:

Consumuri specifice, t/t:

— benzen	0,769
— etilenă	0,282

Randamentul, % faţă de teoretic:

— în benzen 95,7
— în etilenă 94—96,8

Transformarea etil-benzenului în stiren decurge cu următoarele consumuri specifice de materiale şi de utilităţi:

etil-benzen, t/t	1,150	abur de 6 at, t/t	13,90
hidrochinonă, kg/t	0,180	energie electrică, kWh/t	130
catalizator de dehidrogenare, kg/t	1,810	azot, Nm^3/t	30
apă răcită la +7°C, kcal/t	18500	combustibil, kcal/t	$1,80.10^6$
abur de 17 at, t/t	1,980	frig —12°C, kcal/t	$0,15 .10^6$

Randamentul transformării stirenului brut în stiren pur este de 99,4%, cuprins în consumurile specifice menţionate.

Constantele fizice ale stirenului sînt date în tabelele I.149 şi I.150.

Tabela I.149

Constantele fizice ale stirenului

Constantele	Valoarea
Masa moleculară	104,14
Densitatea la 25°C, g/cm^3	0,9019
Indicele de refracţie la 25°C	1,5439
Viscozitatea la 25°C, cP	0,730
Tensiunea superficială la 25°C, dyn/cm	31,7
Coeficientul de expansiune la 25°C, cm^3/grd	0,0009719
Temperatura de fierbere, °C	145,2
Căldura de vaporizare la 25°C, cal/g	102,65
Temperatura de congelare în aer la 1 at, °C	—30,628
Căldura de topire, cal/g	25,4
Căldura specifică la 25°C, cal/g.grd.	0,416
Căldura de combustie la 25°C, kcal/g	10,086
Temperatura critică, °C	373
Presiunea critică, at	40,0
Densitatea critică, g/cm^3	0,30
Temperatura de inflamabilitate, °C	30
Temperatura de aprindere, °C	34
Limitele de explozie în aer, % vol.	1,1—6,1
Căldura de polimerizare, cal/g	160,2
Contracţia volumului la polimerizare, %	17
Solubilitatea în dizolvanţi organici	bună
Căldura de formare la 25°C, kcal/mol:	
lichid	24,72 ± 0,22
gaz	35,22 ± 0,24
Energia liberă de formare la 25°C, kcal/mol:	
lichid	48,25
gaz	51,09

Tabela 1.150

Unele constante fizice ale stirenului în funcţie de temperatură

Temperatura °C	Densitatea, g/ml		Volumul specific ml/g		Viscozitatea cP	Tensiunea superficială dyn/cm	Presiunea de vapori mm Hg	Căldura de vaporizare cal/mol
	Lichid	Vapori (calculat)	Lichid	Vapori (calculat)				
0,0	0,9238	0,00000819	1,0824	122,000	0,976	34,5	1,13	11,250
10,0	0,9150	0,0000156	1,0928	63,700	0,877	33,4	2,34	11,010
20,0	0,9063	0,0000283	1,1033	35,200	0,781	32,3	4,53	10,790
25,0	0,9019	0,0000374	1,1087	26,700	0,730	31,7	6,17	10,690
30,0	0,8975	0,0000489	1,1142	20,400	0,694	31,2	8,31	10,590
40,0	0,8887	0,0000812	1,1252	12,300	0,621	30,0	14,51	10,410
50,0	0,8800	0,000129	1,1363	7,750	0,552	28,9	24,26	10,230
60,0	0,8712	0,000200	1,1478	5,000	0,490	27,8	39,07	10,070
70,0	(0,8624)	0,000300	(1,1595)	3,330	(0,438)	(26,7)	60,78	9,920
80,0	(0,8535)	0,000438	(1,1716)	2,280	(0,392)	(25,6)	91,74	9,770
90,0	(0,8446)	0,000622	(1,1839)	1,610	(0,348)	(24,6)	134,7	9,630
100,0	(0,8356)	0,000871	(1,1969)	1,150	(0,312)	(23,5)	192,9	9,490
110,0	(0,8265)	0,00119	(1,2099)	840	(0,278)	(22,5)	270,2	9,350
120,0	(0,8174)	0,00160	(1,2234)	625	(0,248)	(21,5)	370,7	9,220
130,0	(0,8081)	0,00211	(1,2374)	474	(0,221)	(20,4)	500,4	9,080
140,0	(0,7988)	0,00276	(1,2518)	362	(0,196)	(19,4)	660,9	8,940
145,2	(0,7939)	0,00311	(1,2596)	321	(0,184)	(18,9)	760,0	8,870
150,0	(0,7893)	0,00346	(1,2669)	289	(0,174)	(18,4)	861,5	8,800

Recipientele folosite la transportul stirenului trebuie spălate cu CCl_4 sau aburite şi perfect uscate, înainte de fiecare reutilizare, pentru a se evita contaminări cu peroxizi sau polimeri anterior formaţi.

Transportul stirenului se face numai după înbibare şi spălarea spaţiului de gaz al recipientului cu de patru ori volumul de inert pur; spaţiul de gaz trebuie să rămînă ocupat de inert la presiunea atmosferică.

La încărcare şi descărcare, cisterna trebuie legată la pămînt pentru evitarea scînteilor.

Ca inhibitori se foloseşte *terţ*-butil-catechină, 10 p.p.m., sau hidrochinonă; aceasta avînd o solubilitate limitată în stiren poate fi adăugată în exces.

Depozitarea stirenului se face la temperaturi sub 20—25°C, ferit de expunere directă la razele solare a recipientului.

Durata de depozitare este limitată; la durate mai lungi se impune controlul periodic al prezenţei inhibitorului.

g. Metode de analiză

Concentraţia în stiren se determină prin metode fizice (indice de refracţie, temperatură de congelare), prin metode chimice (metoda bromat-bromură bazată pe adiţia bromului la dubla legătură vinilică şi titrarea excesului cu tiosulfat de sodiu, metoda cu acetat mercuric [44] care prezintă avantajul evitării pericolului substituţiei, posibil în cazul metodei precedente, metoda cu oxid de azot) sau cromatografic.

Prezenţa aldehidelor în stiren duce la scăderea masei moleculare a polimerului, la modificarea culorii, influenţînd proprietăţile electrice. Aldehidele se dozează prin metoda cu bisulfit sau cu clorhidrat de hidroxilamină [45, 46].

Peroxizii se determină prin metoda de oxidare a sulfatului feros [47] şi titrarea ionului feric format cu clorură de titan. Peroxizii pot modifica viteza de polimerizare de la o şarjă la alta.

Fenil-acetilena, care este prezentă în cantităţi foarte mici în stiren, poate acţiona în concentraţii mai mari ca inhibitor al reacţiei de polimerizare. În cazul dozării stirenului prin metoda bromat-bromură se obţin rezultate mai bune în prezenţa fenil-acetilenei. Determinarea fenil-acetilenei se efectuează prin reacţia cu azotat de argint amoniacal, separarea acetilurii de argint formate, dizolvarea acesteia în acid azotic şi titrarea azotatului de argint obţinut cu soluţie de tiosulfat.

În cazul folosirii clorurii de aluminiu drept catalizator, la alchilare, poate fi prezent în stiren clorul; produşii cloruraţi influenţează viteza de polimerizare. Determinarea clorului se efectuează prin combustie, barbotarea gazelor prin soluţie de hidroxid de sodiu şi măsurarea turbidimetrică a clorului precipitat (clorură de argint) [48].

Sulful liber (în cazul folosirii sulfului ca inhibitor) se poate determina polarografic, sulful total dozîndu-se prin combustie.

Prezenţa polimerilor se determină turbidimetric prin diluare cu metanol, iar în cazul cantităţilor mari, gravimetric.

Perioada de inducţie şi viteza de polimerizare se determină prin măsurarea vidului în timpul polimerizării.

Stabilizatorul, *p-terţ*-butil-pirocatechina, se oxidează rapid cu oxigenul din aer în mediu alcalin cu formarea unui produs colorat în roşu, care se poate determina colorimetric.

Divinil-benzenul se determină în concentraţii de pînă la 0,005% prin spectrofotometrie în ultraviolet sau prin dizolvarea polimerului (probă standard de polimerizare) în benzen, solubilitatea totală indicînd absenţa polimerilor tridimensionali.

Oxigenul se poate determina în cantităţi < 1 p.p.m. printr-o metodă electrolitică [49, 50, 51].

BIBLIOGRAFIE

1. *** Chem. Eng. News, **42**, nr. 31, 1964, p. 43; nr. 1965, p. 12.
2. *** World Petr. **34**, nr. 5, iun., 1963, p. 62.
3. *** Chem. Ind. nr. 2, febr. 1964, p. 97.
4. Brev. amer. 2544756/1951.
5. *Kirk, R. E., Othmer, D. F.* Encyclopedia of Chemical Technology, **13**, New York, The Interscience Publishers, 1954,
6. *Adams, R., Weeks, L. F.* J. Amer. Chem. Soc., **38**, 1916, p. 2518.
7. Brev. canad. 304789/1930.
8. Brev. germ. 533827/1925.
9. *Quattlebaum, W. M., Toussaint, W. J., Dunn, J. T.* J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 593.
10. *Vaculik, P.* Chemie monomeru (trad. în l. rusă) Moscova, Izd. Inostr. Literatur, 1960.
11. Brev. amer. 1683401/1928.
12. *Chaney, N. R., Hall, E. L., Skeen, J. R., Smoker, E. H.* Chem. Eng. Progr., **45**, 1949, p. 71.
13. Brev. amer. 1541175/1925.
14. *Olah, A. G.* Editor, Friedel Crafts and Related Reactions, New York, Interscience Publisheres, 1963—1964.
15. *Dykstrn, B. H.* J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1934, p. 1625.
16. *Sergeev, P. G.* Him. Prom. nr. 3, 1956, p. 144—150; p. 208—216.
17. *Pliuscin, V. G.* Himiceskaia Pererabotka Nefteanîh Uglevodorodov. Moscova, Izd. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1956, p. 396—413.
18. *Topciev, A. V., Zavgorodnîi, S. V., Kriuçikova, V. G.*, Reakţia alkilirovania organiceskih soedinenii olefinami. Moscova, Izd. Akad. Nauk S.S.S.R, 1962.
19. *Jovies, E.* Oil Gas J., 1960, p. 80.
20. *Mitchell, E. J.*, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **42**, 1946, p. 293.
21. *Dalin, M. A., Markosov, I. P., Sendereva I. P., Prokofieva, I. P.* Alkilirovanie benzolas olefinami, Moscova, Goshimizdat, 1957.
22. *** Chem. Eng. News, **58**, nr. 9, 1960, p. 80.
23. *** Chem. Eng. News, **58**, nr. 5, 1960, p. 23.
24. *** Petroleum Ref., **43**, 1964, p. 283.
25. *Grote, H. W.* Oil Gas J., **56**, nr. 13, 1958, p. 73.
26. *Gerald, C. F., Hervert, G. L., Linn, C. B.* Petr. Eng., **31**, 1959, p. C—6.
27. *Mocearov, V., Kalmuţchi, G., Mihăilescu, M.* Lucrările Institutului Petrochim, M.I.C., 1964l
28. *Anderson, E. V.* Ind. Eng. Chem., **52**, nr. 7, 1960, p. 550.
29. *Slavinski, D. M., Kabanov, A. F.* Him. Prom., **10**, 1963, p. 15.
30. *Boundy, R. H., Boyer, R. D., Stosser, F.* Styrene. New York, Reinhold Publ. Corp., 1952
31. *Ohlinger, H., Stadelmann, S.* Chem. Ing. Technik, **37**, 1965, p. 361.
32. Brev. germ. 550055/1929.
33. Brev. germ. 560686/1932.
34. *Kalmuţchi, G., Mocearov, V., Moldovan, G., Stîrcu, E., Oprescu, F.* Contribuţii la studiu catalizatorilor de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren — Lucrări Institutu Petrochim, M.I.C. 1961.
35. *Satalov, V. P., Velicanova, L. A.* Sintez monomerov dlia proisdvostva sinteticescovo cauciuca. Leningrad, Goshimizdat, 1960, p. 187.
36. *Wenner, R. R., Dybdal, C. E.* Chem. Eng. Progr., **44**, 1948, p. 275.
37. *Carra, S.* Chimica e Industria, **45**, 1963, p. 949.
38. *Balandin, A. A., Bogdanova, O. K., Belomestnih, J. P.*, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **152**, 1963, p. 595.

Scanned with OKEN Scanner

39. *Mavity, J. M., Zetterholm, E. E., Hervert, G. L.* Ind. Eng. Chem., 38, 1946, p. 829.
40. *Whitby, G. S.* Synthetic Rubber. New York, J. Wiley, 1954.
41. *Wright, C., Herscher, L. W.* J. Optical Soc., 36, 1946, p. 195.
42. *Stănciulescu, M.* Rev. chimie, 15, 1964, p. 478.
43. *Mocearov, V., Kalmuţchi, G., Mihăilescu, M.* Lucrările Institutului Petrochim, M.I.C., 1964, p. 19.
44. *Marquardt, R. P., Muce, E. N.*, Analyt. Chem., 21, 1949, p. 1194.
45. U.S. Pharmacopeea vol. XI, ed. 15. Mack Printing Co Maston, 1955.
46. *Bryant, W. M. D., Smith, D. M.* J. Amer. Chem. Soc., 57, 1935, p. 841.
47. *Young, C. A., Vogt, R. R., Noeuwlande, J. A.* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 8, 1943, p. 189.
48. *Luce, E. N., Denice, E. C., Akerlund, F. E.* Ind. Eng. Chem., Analyt., Ed., 15, 1943, p. 365.
49. *Mac Hattie, I. J., Naconachie, J. E.* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 9, 1937, p. 364.
50. *Uhring, K., Roberts, F. M., Levin, H.* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 7, 1938, p. 31.
51. *Brooks, R. R., Dimbat, M., Treseder, R. S., Lykken, L.* Analyt. Chem., 24, 1952, p. 520.

8. α-METIL-STIREN

a. Generalităţi

Utilizarea α-metil-stirenului în locul stirenului permite obţinerea unui cauciuc cu proprietăţi identice cu cele ale copolimerului butadien-stiren, creînd unele simplificări în tehnologie şi posibilitatea obţinerii concomitente din acelaşi intermediar, izopropil-benzenul, a fenolului şi acetonei.

Materiile prime pentru obţinerea α-metil-stirenului sînt exclusiv de natură petrochimică: benzenul şi propilena (propilenă 95—98% sau fracţiunea propan-propilenă cu un conţinut de 25—30% propilenă).

În fig. I.165 este reprezentată schema de principiu a valorificării fracţiunii propan-propilenă în direcţia obţinerii fenolului, acetonei şi α-metil-stirenului, respectiv a cauciucului sintetic.

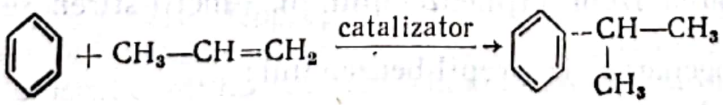
b. Posibilităţi de obţinere

Singura cale industrială practicată pentru obţinerea α-metil-stirenului este cea care porneşte de la propilenă şi benzen şi este constituită din două etape:

— obţinerea izopropil-benzenului;

— transformarea izopropil-benzenului în α-metil-stiren.

Alchilarea benzenului cu propilenă sau cu fracţiunea propan-propilenă duce la formarea izopropil-benzenului într-un mod analog cu formarea etil-benzenului din benzen şi etilenă:



Drept catalizatori de alchilare se utilizează: clorura de aluminiu, acidul sulfuric, acidul fosforic pe suport de kiselgur, N_3PO_4, BF_3 [1—4], acidul

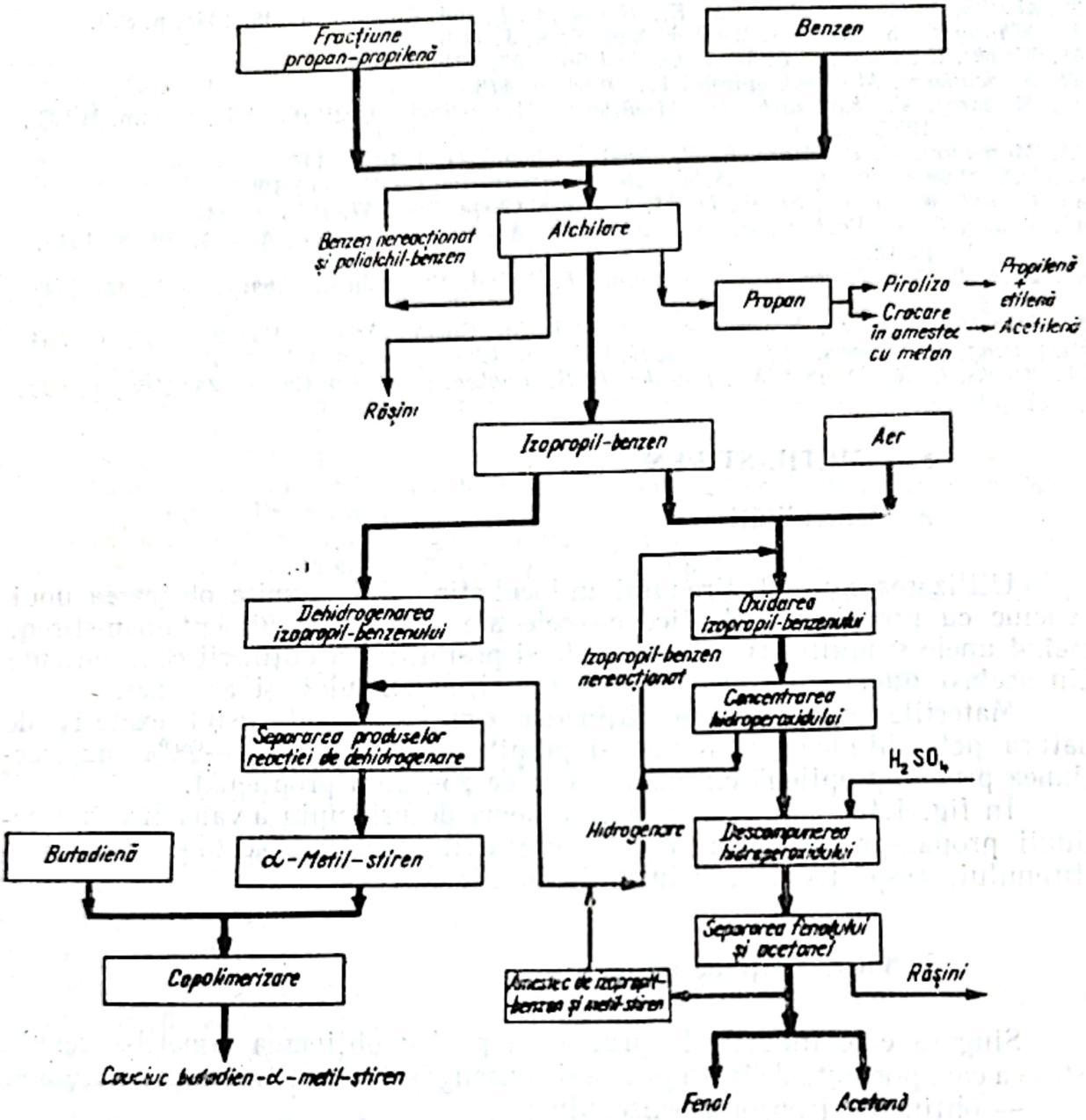
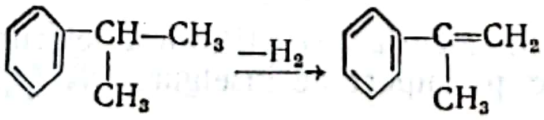


Fig. I.165. Valorificarea fracțiunii propan-propilenă.

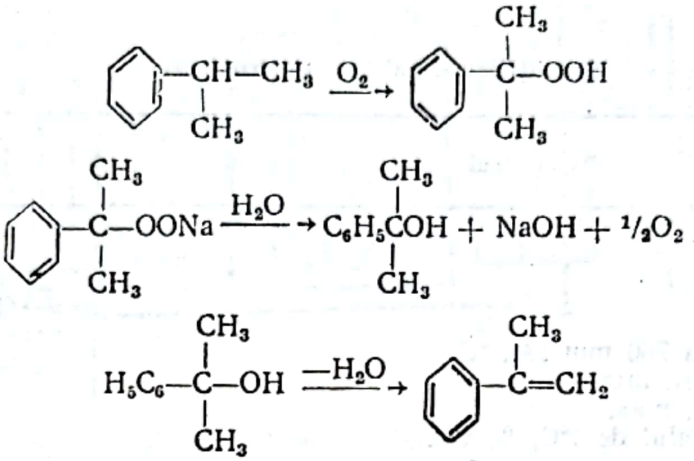
fluorhidric. Ultimul dă cele mai bune rezultate, dar este toxic și incomod în operare.

Transformarea izopropil-benzenului în α-metil-stiren se poate efectua pe două căi:

— dehidrogenarea izopropil-benzenului:



— oxidarea izopropil-benzenului la hidroperoxid de izopropil-benzen obținerea dimetil-fenil-carbinolului prin tratarea cu alcali a hidroperoxidului și deshidratarea dimetil-fenil-carbinolului:



Reacția de deshidratare poate fi efectuată atît în fază lichidă în prezența catalizatorilor acizi, cît și în fază de gaz pe catalizator Al_2O_3 la 320°C [5].

Numai prima dintre aceste căi se aplică industrial; cea de a doua, aplicată cu mulți ani în urmă, este astăzi complet abandonată.

Mecanismul reacțiilor de alchilare și de hidrogenare este asemănător cu cel al stirenului.

c. Tehnologie

1) **Alchilarea benzenului.** Termodinamica reacției de alchilare a benzenului cu propilenă este descrisă în literatura de specialitate [6].

Reacția de alchilare a benzenului cu propilena poate fi realizată în următoarele variante:

Benzen	Propilenă	Catalizator	
lichid	gaz	lichid	H_2SO_4
lichid	gaz	lichid	$AlCl_3$ (complex catalitic)
gaz	gaz	solid strat fix	H_3PO_4 pe suport Silice-alumină Zeoliți

Fracțiunea propan-propilenă (a cărei concentrație poate varia de la 25 la 30%, în funcție de modul de obținere), conține mici cantități de etilenă și butilene. Acestea duc la formarea de produse secundare (etil-benzen, butil-benzen) îngreuind separarea izopropil-benzenului din produsul de alchilare și mărind consumul de benzen, astfel încît se impune o purificare prealabilă.

În cazul folosirii acidului sulfuric sau clorurii de aluminiu este necesară și uscarea fracțiunii. Limitele admisibile de impurități în fracțiunea propan-propilenă pentru alchilare, în % greut., sînt următoarele:

— etilenă 0,5—1,0 — butilene 0,2—0,4

Benzenul cocsochimic sau petrochimic grad nitrare corespunde pentru alchilare conform specificațiilor din tabela I.151.

Tabela I.151

Condițiile de calitate pentru benzen

Parametrul	Valoarea
Densitatea, g/cm³	0,876 — 0,880
Volatilitatea	Evaporare fără reziduu
Limita de fierbere la 760 mm Hg, °C	
începutul distilării, min.	79
sfîrșitul distilării, max.	80,6
distilat pe intervalul de 1°C, % vol.	95
Colorarea cu H_2SO_4 după scala Kramer-Spilker, % max.	0,5
Cifra de brom, max.	0,6 g Br la 100 ml C_6H_6

Alchilarea benzenului în fază lichidă, cu catalizator acid sulfuric. În cazul acestui procedeu se admite un conținut de tiofen în benzen mai mare decît în celelalte procedee; conținutul de etilenă însă trebuie să fie cît mai mic posibil.

Concentrația acidului sulfuric folosit drept catalizator pentru alchilare variază cu temperatura între limitele 86—90%. La 20°C, rezultatele cele mai bune se obțin cu acid de concentrație 90%, la 40°C cu 88%, iar la 50°C cu 86% [7]. Concentrații mai mari de acid sulfuric nu se utilizează pentru a se evita reacțiile de sulfonare. În fig. I.166 este dată variația randamentului în izopropil-benzen cu temperatura, la o concentrație constantă de H_2SO_4 (88%).

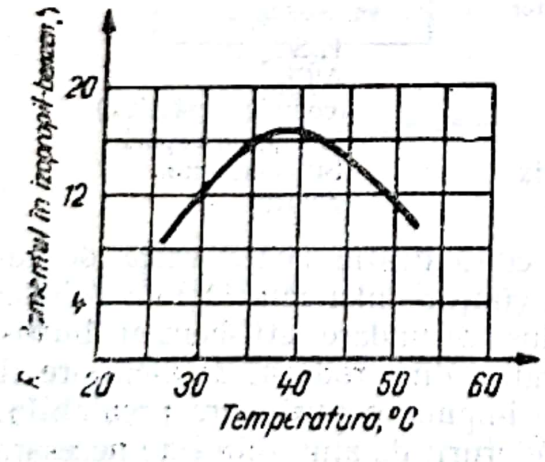


Fig. I.166. Variația randamentului în izopropil-benzen de 90% în funcție de temperatură la o concentrație constantă de H_2SO_4(88%).

Alchilarea are loc sub presiune (11,5 at) la 35—40°C. Raportul molar benzen: propilenă este 5—6,2 : 1, raportul în volume acid sulfuric : amestec hidrocarburi 1 : 1, iar timpul de staționare în reactor aproximativ 20—30 min.

Fracțiunea propan-propilenă, benzenul și acidul sulfuric proaspăt sînt circulate în sistemul reactor-răcitor după ce în prealabil au fost emulsionate într-o

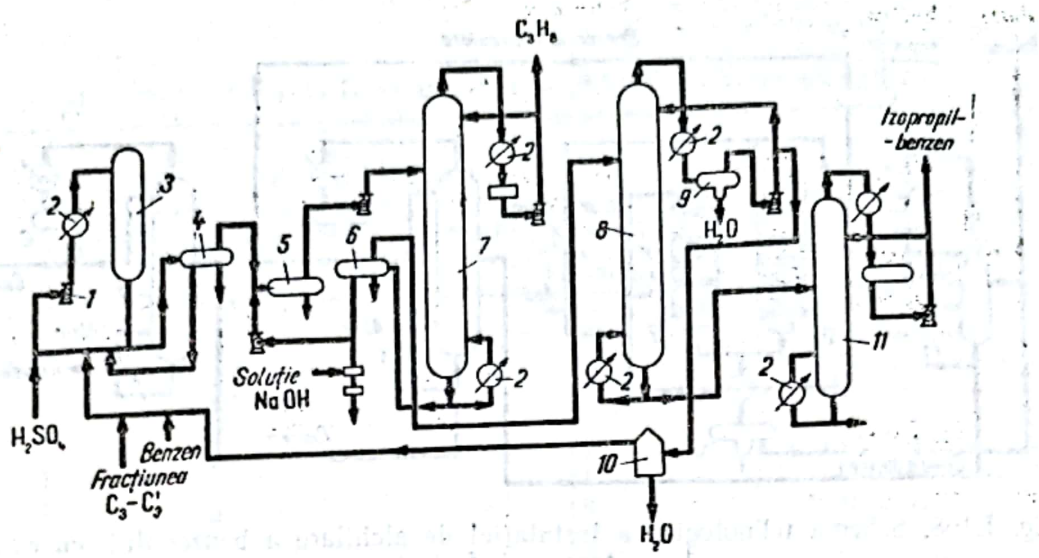


Fig. I.167. Schemă tehnologică a instalației de alchilare a benzenului cu propilenă în prezența H_2SO_4:

1 — pompă de amestecare; *2* — schimbătoare de căldură; *3* — reactor de alchilare; *4,9* — decantoare; *5* — vas de neutralizare; *6* — hidrolizor-decantor; *7* — coloană de depropanizare; *8* — coloană de rectificare (separarea benzenului); *10* — rezervor; *11* — coloană pentru rectificarea finală a izopropil-benzenului.

pompă de amestecare (fig. I.167). Debitul de circulație în reactor este de 15—20 ori mai mare decît debitul de produs extras.

Emulsia formată se decantează în două straturi: stratul superior — hidrocarburi, stratul inferior — acid sulfuric. O parte din acidul sulfuric separat în decantor este recirculată în sistemul reactor-răcitor, pentru menținerea concentrației necesare.

Neutralizarea acidului sulfuric dizolvat în hidrocarburi sau antrenat mecanic se realizează cu soluție NaOH de 5%. După neutralizare, din fracțiunea de hidrocarburi se elimină propanul într-o coloană de depropanizare care lucrează la 170°C și 14 at, iar produsul de bază al coloanei este introdus într-un hidrolizor-decantor pentru descompunerea esterilor sulfurici formați, fiind apoi trimis la separarea benzenului. După separare, benzenul se recirculă la alchilare.

Produsul de bază al coloanei este rectificat obținîndu-se în vîrful coloanei izopropil-benzen.

Se obține o conversie de 99% și un izopropil-benzen de 95%. Conversia este mai mare decît în procedeul cu acid fosforic. Se poate lucra în instalații de oțel-carbon cu excepția zonelor de turbulență mare, care se construiesc din oțel aliat. Consumul de acid sulfuric este de 120—150 kg/t izopropil-benzen.

Alchilarea benzenului în fază de vapori, cu catalizator acid fosforic pe kiselgur. Benzenul, purificat de compușii cu sulf, este amestecat în prealabil cu fracțiunea propan-propilenă, preîncălzit prin preluarea căldurii produselor de reacție și evaporat (fig. I.168). Amestecul de vapori este alimentat în reactor care conține catalizatorul de acid fosforic 62—65% P_2O_5 pe 25% kiselgur sau diatomit, oxid de zinc, alumino-silicați etc. [7,8].

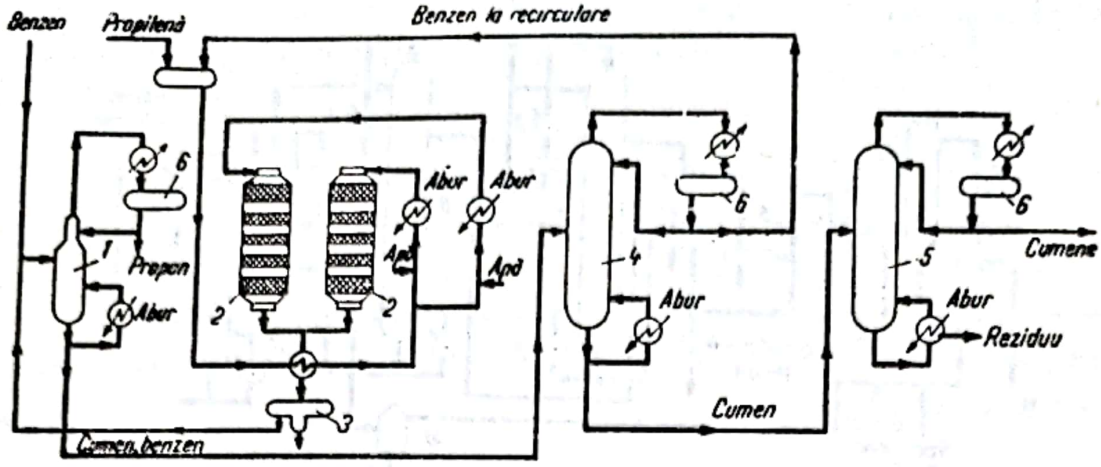


Fig. I.168. Schema tehnologică a instalației de alchilare a benzenului cu catalizator acid fosforic:

1 — depropanizator; *2* — reactoare; *3* — filtru-decantor; *4* — coloană pentru separarea benzenului de izopropil-benzen; *5* — coloană de rectificare a benzenului; *6* — separator.

Temperatura de reacție este de 220—300°C, presiunea de aproximativ 17—25 at. Pentru reacția de alchilare se pot folosi reactoare tubulare, în care catalizatorul se găsește în țevi, în manta circulînd agentul de răcire pentru preluarea căldurii de reacție, sau reactoare cilindrice cu catalizatorul așezat în straturi, pentru preluarea căldurii de reacție recirculîndu-se propan care se introduce în zona fiecărui strat de catalizator. Reactorul lucrează în condiții adiabatice.

Produsele de reacție sînt amestecate cu benzen proaspăt și introduse în coloana de depropanizare care lucrează la 12 at și 200°C în bază; după îndepărtarea propanului, amestecul benzen-izopropil-benzen este fracționat. Benzenul se recirculă la reactor, efectuîndu-se în prealabil o purjare, pentru a împiedica acumularea hexanului format într-o reacție secundară. Izopropil-benzenul este încă o dată fracționat în vederea obținerii unui produs pur.

Randamentul în izopropil-benzen, calculat față de propilenă crește cu temperatura, cu excesul de benzen și cu micșorarea vitezei de volum. În tabela I.152 este dată influența temperaturii asupra randamentului în izopropil-benzen.

În tabela I.153 este dată influența raportului benzen: propilenă asupra procesului de alchilare.

Randamentul în izopropil-benzen al instalației industriale este de 96% față de benzen și de 95% față de propilenă.

Pentru a se menține hidratarea catalizatorului se injectează și o cantitate mică de apă. Un kilogram de catalizator poate produce 770 l izopropil-benzen. În condițiile de reacție etilena nu reacționează.

Alchilarea benzenului în fază lichidă, cu catalizator $AlCl_3$. Reacția de alchilare se conduce la aproximativ 5 at și 110°C. Operarea sub presiune este determinată de concentrația propilenei în fracțiunea propan-propilenă și de

Tabela I.152

Influența temperaturii asupra randamentului în izopropil-benzen

Temperatura °C	Randamentul față de propilenă, %		Observații
	Fracțiunea 120—170°C (85—88% izopropil-benzen)	Fracțiunea cu p.f. peste 170°C (di- și polialchil-benzen)	
90	39	10	Raportul benzen : propilenă 5 : 1, viteza de volum 0,4 l/l·h
180	61	16	
200	64	24	
180	30	11	Raportul benzen: propilenă 2,5 : 1, viteza de volum 2 l/l·h
200	36	11	
220	48	18	
240	51	20	
270	55	19	

Tabela I.153

Influența raportului benzen : propilenă asupra randamentului în izopropil-benzen

Raportul molar benzen: propilenă	Temperatura °C	Presiunea at	Randamentul față de propilenă, %	
			Fracțiunea 120—170°C	Fracțiunea peste 170°C
0,9 : 1	180	15	14	11
2,0 : 1	180	15	25	5
3,3 : 1	180	15	40	10
5,8 : 1	180	15	44	11
8,9 : 1	180	15	62	24

necesitatea limitării cantității de benzen care se evaporă la temperatura de reacție.

Clorura de aluminiu este adusă în partea inferioară a reactorului de alchilare (fig. I.169), sub formă de suspensie în polialchil-benzeni, împreună cu benzenul uscat prin distilare azeotropă, cu fracțiunea de polialchil-benzeni recirculată și fracțiunea propan-propilenă.

Căldura de reacție este preluată prin evaporarea și condensarea benzenului; din propanul rezidual, benzenul antrenat este reținut prin absorbție într-o fracțiune grea.

Din produsele reacției de alchilare, complexul catalitic se separă prin decantare și se recirculă în reactorul de alchilare; produsele de reacție după răcire sînt supuse unei noi decantări iar complexul catalitic, care eventual se mai separă, se recirculă la alchilare. Produsele de reacție se spală cu apă pentru descompunerea complexului catalitic și după decantări repetate, neutralizare și antrenare cu abur, se supun distilării pentru separarea propanului conținut și se rectifică.

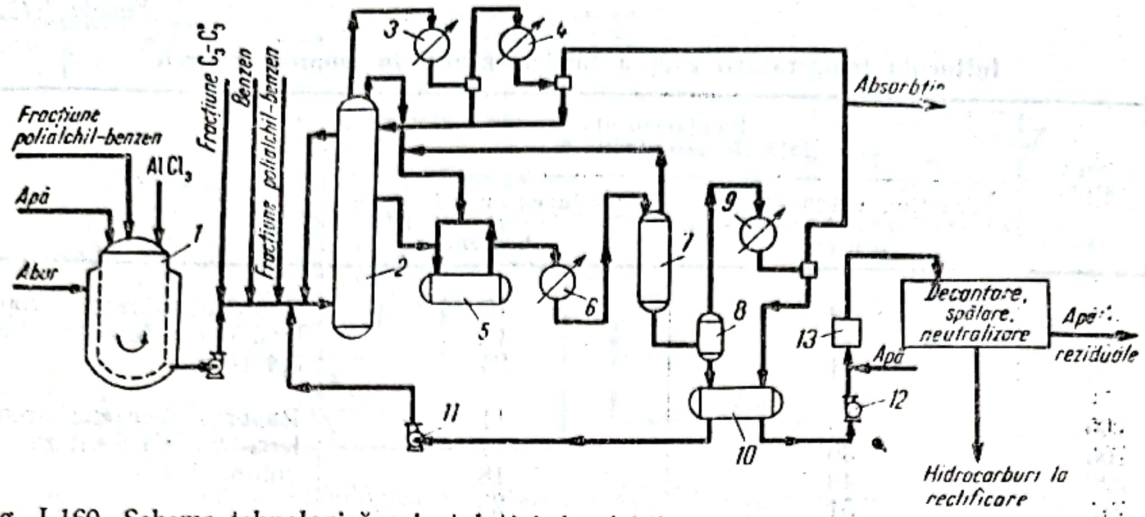


Fig. I.169. Schema tehnologică a instalației de alchilare a benzenului cu catalizator $AlCl_3$: *1* — vas pentru prepararea catalizatorului; *2* — reactor; *3,4,6,9* — schimbătoare de căldură; *5,10* — decantoare; *7, 8* — separatoare; *11,12* — pompe.

Procentul de monoalchil-benzen format crește cu concentrația clorurii de aluminiu, care influențează puțin formarea polialchil-benzenilor și conversia propilenei (tabela I.154). Excesul de benzen micșorează formarea alchililor superiori.

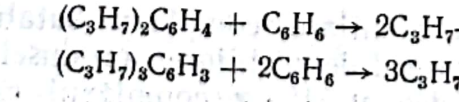
Tabela I.154

Influența catalizatorului $AlCl_3$ asupra alchilării benzenului

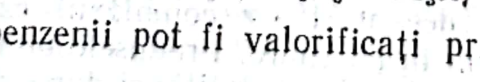
Cantitatea de $AlCl_3$, % față de C_6H_6	Compoziția produselor de reacție, % mol.				Conversia propilenei %:
	Monoalchil-benzen	Dialchil-benzen	Trialchil-benzen	Tetraalchil-benzen	
2	40,8	8,8	1,2	—	99
3	41,2	9,1	1,2	—	99
5	42,8	8,3	1,8	0,3	99

Ridicarea temperaturii deși duce la mărirea vitezei reacției de alchilare micșorează stabilitatea complexului de catalizator. Temperatura optimă este cuprinsă între 80 și 100°C.

O importanță deosebită în acest proces prezintă dezalchilarea polialchil-benzenilor în prezența $AlCl_3$ și transalchilarea benzenului de către polialchil-benzenii formați anterior:



$$(C_3H_7)_2C_6H_4 + C_6H_6 \rightarrow 2C_3H_7—C_6H_5$$



$$(C_3H_7)_3C_6H_3 + 2C_6H_6 \rightarrow 3C_3H_7—C_6H_5 \text{ etc.}$$

Diizopropil-benzenii pot fi valorificați prin oxidare la acizii ftalici corespunzători.

Separarea izopropil-benzenului din produsele reacției de alchilare. Separarea izopropil-benzenului nereacționat se efectuează prin distilare într-un sis-

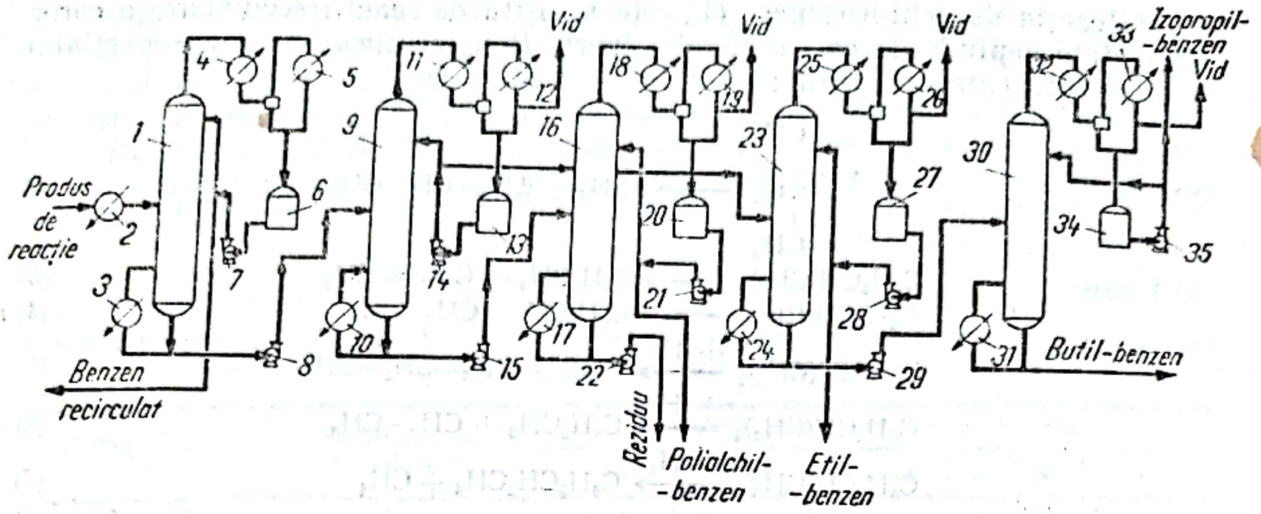
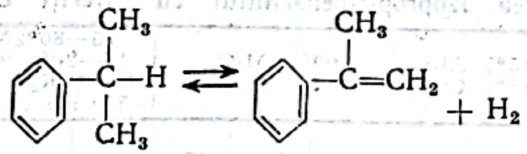


Fig. I.170. Schema tehnologică a instalației de rectificare a izopropil-benzenului:
1 — coloană pentru separarea benzenului nereacționat; *2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 17, 18, 19, 24, 25, 26, 31, 32, 33* — schimbătoare de căldură; *6, 13, 20, 27, 34* — vase de reflux; *7, 8 14, 15, 21, 22, 28, 29, 35* — pompe; *9* — coloană pentru separarea rășinilor și polialchil-benzenilor; *16* — coloană pentru separarea polialchil-benzenilor; *23* — coloană de rectificare pentru separarea etil-benzenului; *30* — coloană de rectificare finală a izopropil-benzenului (separare de butil-benzen).

tem de trei coloane (fig. I.170). În prima coloană se separă ca produs de vîrf benzenul, iar la bază izopropil-benzenul împreună cu etil-benzenul, butil-benzenul, polialchil-benzenii și cu rășini. În a doua coloană se separă la vîrf izopropil-benzenul tehnic, iar la bază polialchil-benzenii, care se supun unei noi rectificări pentru separarea rășinilor.

Polialchil-benzenii rezultați se recirculă la alchilare. Izopropil-benzenul tehnic se rectifică în două coloane, în prima coloană se separă etil-benzenul ca produs de vîrf, iar în a doua are loc separarea izopropil-benzenului de butil-benzeni.

2) **Dehidrogenarea izopropil-benzenului.** Dehidrogenarea izopropil-benzenului:

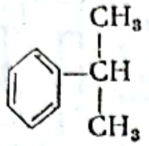


(1)

este o reacție endotermă, însoțită de creșterea numărului de moli; deplasarea echilibrului reacției în sensul formării α-metil-stirenului este posibilă prin reducerea presiunii parțiale cu ajutorul agenților de diluare; industrial se folosesc vaporii de apă.

Dehidrogenarea izopropil-benzenului se poate realiza termic în fază omogenă, dar catalizatorii ca: oxid de ceriu [9, 10], oxizi metalici ușor reductibili [11—13], oxizi metalici greu reductibili [14—16], oxizi de vanadiu [17—18], cum și alți catalizatori [19—21], măresc selectivitatea procesului și viteza de reacție.

Reacţia de dehidrogenare (1) este însoţită de reacţii secundare, a căror intensitate depinde de condiţiile de lucru (temperatură, presiune parţială) şi de natura catalizatorului:



$$\xrightarrow{} C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \quad (2)$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5CH_3 + CH_2 = CH_2 \quad (3)$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5CH = CH_2 + CH_4 \quad (4)$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{+H_2} C_6H_6 + CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \quad (5)$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_3 + CH_3{-}CH_3 \quad (6)$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_2CH_3 + CH_4 \quad (7)$$

De asemenea şi α-metil-stirenul format este supus unor transformări secundare conform reacţiilor:

$$C_6H_5\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{+2H_2} C_6H_5CH_2{-}CH_3 + CH_4 \quad (8)$$

$$C_6H_5\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH{=}CH_2 + CH_4 \quad (9)$$

Cu catalizatorii folosiţi industrial se obţin conversii de 44% şi randamente de 93—96% [22, 23].

În ultimul timp, datorită selectivităţii, rezistenţei termice şi mecanice mari şi în special datorită duratei de funcţionare, se utilizează din ce în ce mai mult catalizatori pe bază de oxid de fier.

În tabela I.155 sînt prezentaţi unii catalizatori folosiţi pentru dehidrogenarea izopropil-benzenului şi performanţele obţinute [22, 23].

Tabela I.155

Dehidrogenarea izopropil-benzenului cu diferiţi catalizatori

Catalizatorul	85% Al_2O_3 15% Cr_2O_3		99% Al_2O_3 1% NiO			70—80% MgO, 15—20% Fe_2O_3, 4—5% K_2O + 4—5%CuO (tip 1707)			Stirol K [23]	K_{12}	R_1 [23]
Temperatura, °C	600	600	650	600	650	600	600	650	640	560—580	590
Viteza de alimentare cu izopropil-benzen, vol/vol.h	5,9	0,5	0,5	5,9	0,9	5,9	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Raportul molar vapori de apă : izopropil-benzen	0	10	10	0	5	0	10	10	3:1	3:1	3:1
Conversia în α-metil-stiren, % greut.	25,7	13,0	57,6	25,3	48,7	18,7	20,2	35,0	38	39—40	39
Stiren în α-metil-stiren,%	0,8	1,1	1,2	1,0	7,0	1,0	1,2	10,0	—	—	—
Selectivitatea [1], %	85,0	85,0	81,0	84,0	73,0	84,0	89,0	68,0	88	90	—

[1]) Pentru α-metil-stiren şi stiren

Condiţiile optime pentru dehidrogenarea izopropil-benzenului se obţin în reactoare adiabatice la o viteză de volum de alimentare a reactorului cu izopropil-benzen de 0,5 l/l·h, raport vapori de apă: izopropil-benzen 3:1, temperatura de lucru 560—570°C şi regenerarea catalizatorului la 24 h.

Influenţa raportului molar vapori de apă: izopropil-benzen asupra gradului de transformare a izopropil-benzenului pentru diferite temperaturi este dată în tabela I.156.

Tabela I.156

Influenţa temperaturii şi a raportului molar (*n*) vapori de apă: izopropil-benzen asupra reacţiei de dehidrogenare a izopropil-benzenului

Temperatura °C	Constanta de echilibru K_p	Gradul de transformare, % mol.				
		$n=0$	$n=10$	$n=16$	$n=18$	$n=20$
480	0,18	0,39	0,74	0,80	0,81	0,88
500	0,3	0,48	0,83	0,86	0,87	0,88
520	0,46	0,56	0,87	0,90	0,91	0,92
540	0,7	0,64	0,90	0,93	0,94	0,94
560	1,06	0,72	0,98	0,95	0,96	0,96
580	1,549	0,78	0,96	0,97	0,97	0,97
600	2,239	0,93	0,97	0,98	0,98	0,98
620	3,2	0,87	0,98	0,98	0,99	0,99
640	4,366	0,90	0,98	0,99	0,99	0,99

Urmărindu-se eliminarea perioadelor de regenerare a catalizatorilor, în instalaţiile industriale se tinde să se utilizeze catalizatori autoregenerativi pe bază de oxid de fier în reactoare adiabatice, parametrii de operare fiind: temperatura de lucru 580—600°C, raport molar abur: izopropil-benzen 3:1, viteza de volum 0,5 l/l·h.

Cinetica dehidrogenării izopropil-benzenului a fost studiată pe catalizator de oxid de crom, pe catalizatori de oxid de fier [24] şi pe catalizatori de oxid de zinc [25].

Pentru determinarea constantei vitezei de reacţie s-a aplicat ecuaţia [24]:

$$r = k_0 \frac{P_r}{\Sigma Z_i P_i} e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

în care: P_r este presiunea parţială a reactantului;
P_i — presiunea parţială a componentului i;
ΔE — energia de activare a reacţiei de dehidrogenare;
Z_i — raportul între constantele de echilibru de adsorbţie ale reactantului şi ale substanţei i.

Viteza de reacţie la cîteva temperaturi şi la conversii relativ mici este reprezentată în fig. I.171), din care s-a dedus variaţia constantei de viteză în funcţie de temperatură (fig. I.172) [24]; energia de activare ΔE este de 42,07 kcal/mol (43,12 kcal/mol la etil-benzen).

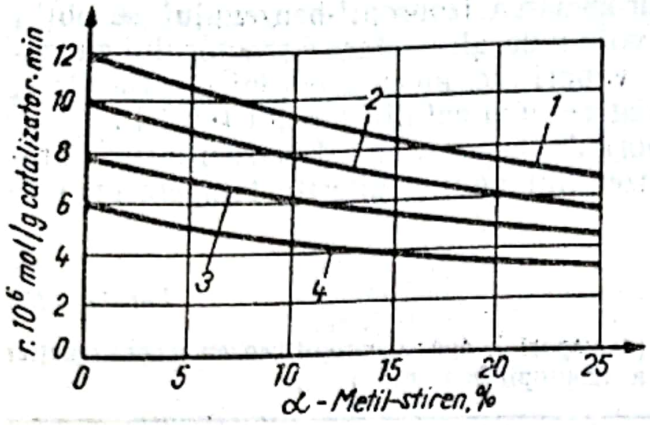


Fig. I.171. Variaţia vitezei de dehidrogenare a izopropil-benzenului la diferite temperaturi: *1* — 515°C; *2* — 510°C; *3* — 505°C; *4* — 495°C.

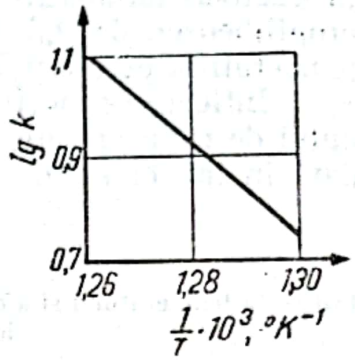


Fig. I.172. Variaţia vitezei de dehidrogenare a izopropil-benzenului în funcţie de temperatură.

Reacţia este frînată de adsorbţia produsului pe centrele active ale catalizatorului [13] (tabela I.157).

Concomitent cu reacţia catalitică se desfăşoară şi o reacţie secundară de cracare, în fază omogenă [26], a cărei energie de activare este mai mare decît a reacţiei de dehidrogenare.

Comparîndu-se rezultatele obţinute la dehidrogenarea pe oxid de crom a etil-benzenului şi izopropil-benzenului s-a constatat că raportul constantelor de viteză ale celor două reacţii este 0,292/0,776 la 520°C şi 0,780/1,570 la 550°C. Radicalul alchil ramificat al izopropil-benzenului dublează viteza de reacţie, faţă de radicalul neramificat [27].

Schema tehnologică de obţinere a α-metil-stirenului prin dehidrogenarea izopropil-benzenului în reactoare adiabatice este reprezentată în fig. I.173.

Amestecul de vapori de apă şi izopropil-benzen preîncălzit întîi la 150°C apoi la 500—525°C, alimentează reactorul adiabatic; căldura necesară dehidrogenării endoterme este adusă de aburul supraîncălzit.

Tabela I.157

Viteza de dehidrogenare a izopropil-benzenului

Temperatura °C	α-Metil-stiren în alimentare %	r · 10⁶ mol reactant transformat/g catalizator min
494,5	0	5,62
505,0	0	7,79
509,5	0	9,31
515,5	0	11,19
496,0	4,03	4,87
495,0	12,02	3,38
495,0	27,83	2,92
510,0	4,01	8,85
510,5	12,46	6,87
510,2	27,83	4,66
515,7	4,23	10,67
515,5	12,46	8,35
516,0	27,61	6,27
505,7	4,46	6,85
505,0	12,24	5,39
506,5	27,83	3,79

Produsele de reacţie sînt răcite, condensate şi separate în faze. Faza de hidrocarburi este uscată cu clorură de calciu şi pentru reducerea pericolului de polimerizare în operaţiile ulterioare se introduce inhibitor.

Din produsele reacţiei de dehidrogenare (α-metil-stiren, izopropil-benzen, benzen, toluen, etil-benzen, stiren şi produse grele), α-metil-stirenul se

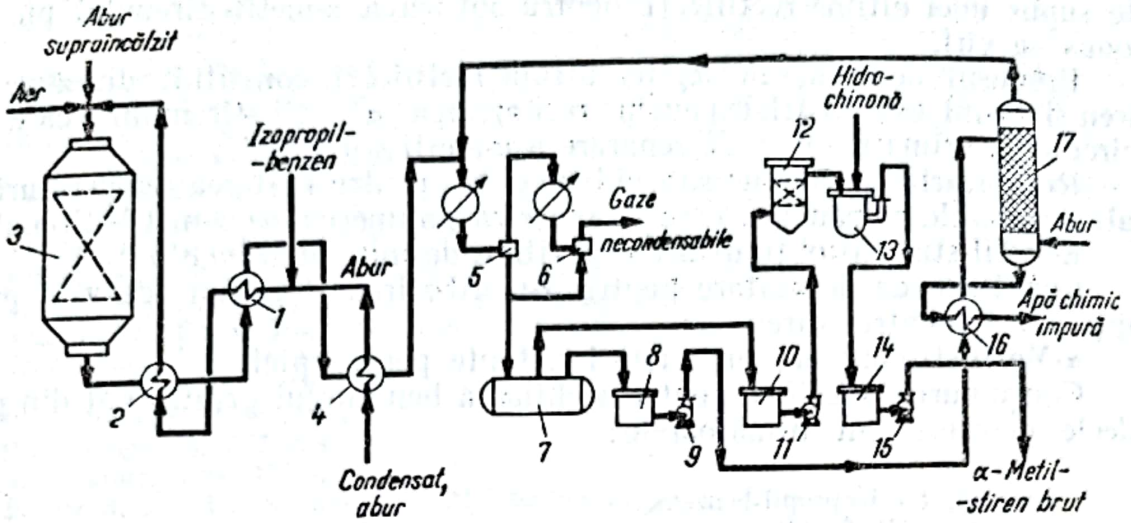


Fig. I.173. Schema tehnologică a instalației de dehidrogenare a izopropil-benzenului: *1* — evaporator; *2*, *16* — schimbătoare de căldură; *3* — reactor adiabatic; *4* — recuperator de căldură; *5*, *6* — condensatoare; *7* — decantor; *8* — vas pentru colectarea stratului apos; *9*, *11*, *15* — pompe; *10* — vas pentru colectarea hidrocarburilor; *12* — uscător; *13* — vas cu agitare pentru adăugarea inhibitorului; *14* — rezervor; *17* — coloană de desorbție.

separă prin rectificare (fig. I.174). Într-o primă coloană are loc separarea produșilor cu temperaturi de fierbere joase din care printr-o nouă rectificare se separă ca produs de vîrf benzenul și toluenul, iar ca produs de bază etilbenzenul și stirenul.

Din produsul de bază al primei coloane se separă ca produs de vîrf izopropil-benzenul, care se recirculă la dehidrogenare, iar produsul de bază

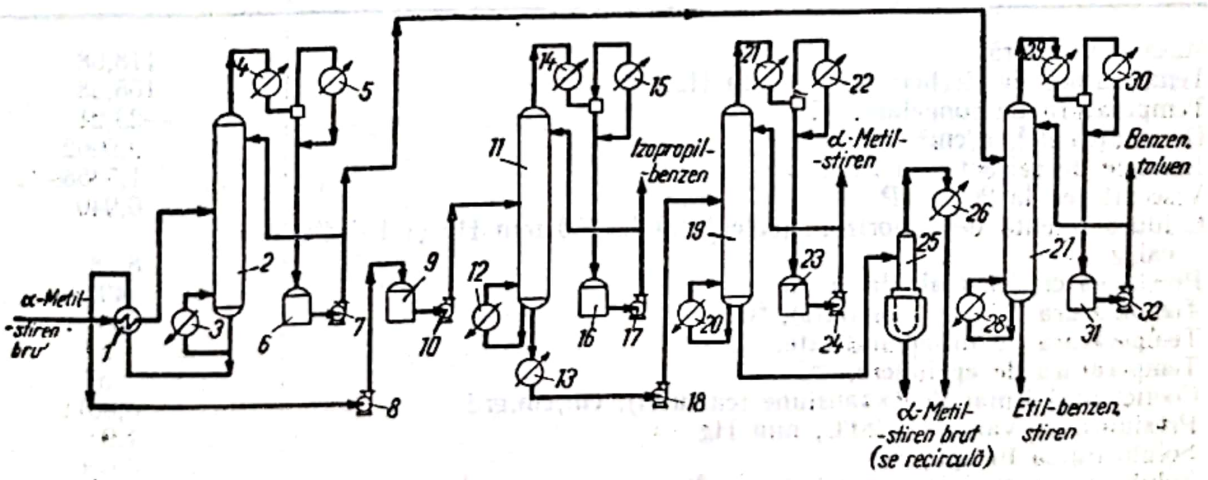


Fig. I.174. Schema tehnologică a instalației de rectificare a α-metil-stirenului: *1* — schimbător de căldură; *2* — coloană de separare a produselor cu temperaturi de fierbere joase; *3*, *4*, *5*, *12*, *13*, *14*, *15*, *20*, *21*, *22*, *26*, *28*, *29*, *30* — schimbătoare de căldură; *6*, *9*, *16*, *23*, *31* — rezervoare; *7*, *8*, *10*, *17*, *18*, *24*, *32* — pompe; *11* — coloană pentru separarea izopropil-benzenului; *19* — coloană de rectificare a α-metil-stirenului; *25* — coloană cu funcționare discontinuă pentru recuperarea α-metil-stirenului; *27* — coloană pentru separarea benzenului și a toluenului.

este supus unei ultime rectificări pentru obținerea α-metil-stirenului pur ca produs de vîrf.

Produsul de bază ale acestei ultime rectificări, constituit din α-metil-stiren și rășini este distilat pentru recuperarea α-metil-stirenului, care se recirculă la prima coloana de separare a α-metil-stirenului.

Rectificările se conduc sub vid înaintat, pentru evitarea temperaturilor înalte în bazele coloanelor, care ar favoriza polimerizarea α-metil-stirenului.

α-Metil-stirenul obținut are o puritate de minimum 99,8%.

Condițiile de depozitare pentru α-metil-stiren se supun aceloraşi prescripții ca și pentru stiren.

α-Metil-stirenul are proprietăți iritante pentru piele.

Consumurile specifice pentru alchilarea benzenului printr-unul din procedeele descrise sînt următoarele:

— benzen, t/t izopropil-benzen	0,8
— propilenă, 100% t/t	0,4
— clorură de aluminiu, t/t	0,019

Pentru dehidrogenarea la α-metil-stiren se consumă 1,15 t/t izopropil-benzen.

Constantele fizice ale α-metil-stirenului sînt indicate în tabela I.158.

Metodele de analiză sînt asemănătoare celor practicate la stiren.

Tabela I.158

Constantele fizice ale α-metil-stirenului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	118,08
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	165,38
Temperatura de congelare, °C	—23,21
Densitatea d_{25}^{25}, g/cm³	0,9062
Indicele de refracție la 25°C	1,53586
Viscozitatea la 20°C, cP	0,940
Căldura latentă de vaporizare (calculată) la 760 mm Hg și 165,4°C cal/g	81,8
Presiunea critică (calculată), at	49,3
Temperatura critică (calculată), °C	386
Temperatura de inflamabilitate, °C	57
Temperatura de aprindere, °C	57
Coeficientul liniar de expansiune (calculat), cm/cm.grd	0,0011
Presiunea de vapori la 20°C, mm Hg	1,9
Solubilitatea în apă, %	0,056
Solubilitatea apei în α-metil-stiren, %	0,010
Limita de explozie inferioară, % vol.	0,90
Constanta dielectrică:	
la 10^3 cicluri	2,64
la 10^4 cicluri	2,46
la 10^5 cicluri	2,46

BIBLIOGRAFIE

1. *Olah, G.* Friedel Crafts and related reactions. New York Interscience Publishers, 1963—1964
2. Zöllner, *Gy.*, *Wurdits, G.*, *Merton, I.* Magyarkémikus Lapja, IX, nr. 7, 1954, p. 99.
3. *Dalin, M. I.*, *Markosov, I. P.*, *Serderova, I. P.* Alkilirovanie benzola olefinami. Moscova, Goshimizdat, 1957.
4. *Topciev, A. V.*, *Kurașev, M. V.*, *Penskin, I. N.*, *Baev, I. F.* Himiceskaia pererabotka neftianîh uglevodorodov. Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., 1956.
5. *Nemțov, I.S.*, *Rodcenko, S.I.*, *Fiser, L. S.* Him. Nauka i prom., 1957, p. 306.
6. *Rașeev, S.*, *Ornstrat, L.* Rev. Chimie, **5**, 1954, p. 525.
7. *Asinger, F.* Chemie und Technologie der Monoolefine. Berlin, Akademie Verlag, 1957.
8. *Guccione, E.* Chem. Eng., **70**, aprilie 29, 1963, p. 92.
9. Brev. amer. 2036410/1936.
10. Brev. englez 351310/1931.
11. Brev. francez 702377/1931.
12. Brev. englez 376335/1932
13. Brev. amer. 1986241/1935.
14. *Balandin, A. A.*, *Marukian, G. M.*, *Seimovici, R. G.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **41**, 1943 , p. 71.
15. Brev. englez 340587/1930.
16. Brev. amer. 2110833/1938.
17. Brev. englez 514587/1939.
18. Brev. amer. 2342980/1944.
19. Brev. amer. 2370797/1946.
20. Brev. amer. 2395876/1946.
21. Brev. amer. 2407373/1946.
22. *** Rev. chimie. **13**, nr. 2, 1962, p. 65.
23. *Estalov, V. P.*, *Velicanova, L.* Him Prom. nr. 8, 1961, p. 12.
24. *Carra, S.* Chimica e Industria, **45**, aug. 1963, p. 949—953.
25. *Nicolescu, I. V.*, *Modestinu—Nicolescu A.* Sinteza catalitică a unor monomeri stirenici. În Biblioteca Analelor Româno-Sovietice, Seria Tehnică, nr. 89, 1961, p. 113—142.
26. *Antipina, T. V.*, *Frost, A. V.* Usp. him. **19**, nr. 3, 1950, p. 342.
27. *Balandin, A.A.*, *Bogdanova, O. K.*, *Belomestvîh, I. P.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **138**, 1963, p. 195.

Scanned with OKEN Scanner

II

COMPUȘI HALOGENAȚI

1. FLUORURA DE VINIL

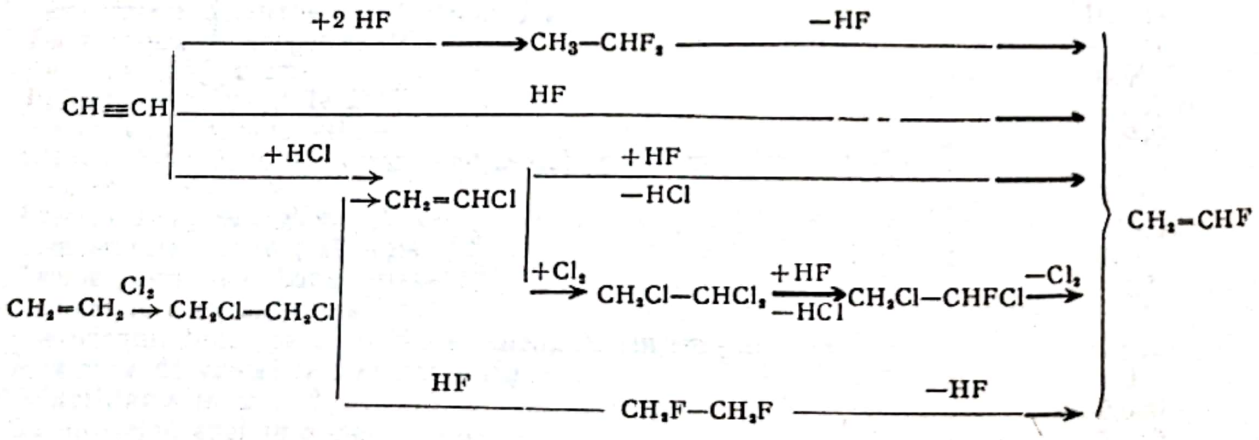
a. Generalități

Polifluorura de vinil este un polimer cu bună rezistență la intemperii și la radiațiile ultraviolete, dar cu utilizări restrînse.

Fluorura de vinil formează copolimeri cu numeroși monomeri vinilici, dar aceste produse par însă să nu aibă importanță practică.

b. Posibilități de obținere

Fluorura de vinil se formează în multe reacții, dintre care cîteva prezintă interes preparativ. De exemplu:



Metoda principală de preparare o constituie adiția acidului fluorhidric la acetilenă:

$$HC{\equiv}CH + HF \longrightarrow H_2C{=}CHF$$

II

COMPUȘI HALOGENAȚI

1. FLUORURA DE VINIL

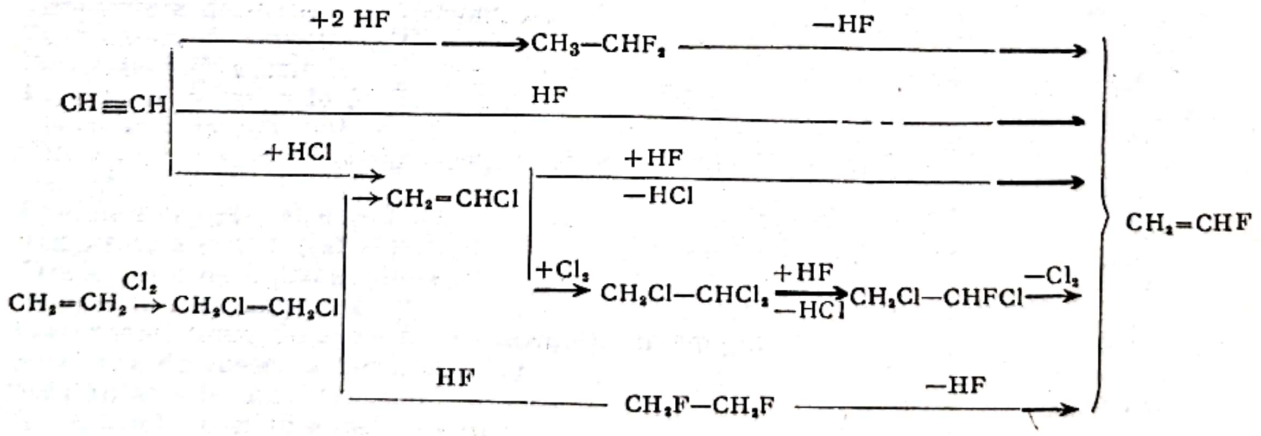
a. Generalități

Polifluorura de vinil este un polimer cu bună rezistență la intemperii și la radiațiile ultraviolete, dar cu utilizări restrînse.

Fluorura de vinil formează copolimeri cu numeroși monomeri vinilici, dar aceste produse par însă să nu aibă importanță practică.

b. Posibilități de obținere

Fluorura de vinil se formează în multe reacții, dintre care cîteva prezintă interes preparativ. De exemplu:



Metoda principală de preparare o constituie adiția acidului fluorhidric la acetilenă:

Se mai obține prin dehalogenarea dihalogen-fluor-etanilor care rezultă din reacțiile:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br \xrightarrow{-HBr} H_2C{=}CHBr \rightarrow$$

$$\xrightarrow{Br_2} CH_2Br{-}CHBr_2 \xrightarrow[-HBr]{SbF_3 \cdot HF} H_2CBr{-}CHBrF$$

Dehalogenarea dihalogen-etanilor vicinali fluoruraţi se realizează cu zinc, în alcool la fierbere. Reacţia decurge cu randamente mari [1—3]:

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ Br \end{array} \text{———} \begin{array}{c} CH{-}F \\ | \\ Br \end{array} \xrightarrow[C_2H_5OH]{Zn} H_2C{=}CH{-}F$$

În loc de derivatul dibromurat, se poate utiliza şi cel diclorurat.

Se lucrează în autoclave, la 110°C în metanol, sau la 125°C în alcool etilic [4]. Se pot utiliza ca dizolvanţi şi acetona, piridina, dioxanul.

Dehalogenarea *gem*-difluor-halogen-etanilor se realizează mult mai greu, stabilitatea chimică fiind ridicată de prezenţa atomilor de fluor geminali. La 65—70 at, din 1,1-difluor-2-brom-etan şi zinc se obţine un randament în fluorură de vinil de numai 30—35% [5].

Randamente mai mari (de 98%) se obţin cu compuşi organo-magnezieni [6] sau cu magneziu [7] drept agenţi de dehalogenare.

De asemenea, fluorura de vinil se obţine [8—10] plecînd de la 1,2-difluor-etan, prin piroliză la 690—750°C în prezenţa argintului [11], la 220°C în prezenţa fluorurii de bor [12] sau a aluminei [13] sau la 500—700°C în prezenţa a circa 2% oxigen [8].

Fluorurarea clorurii de vinil se conduce sub presiune şi la temperatură înaltă, în prezenţa agenţilor de fluorurare de tip SbF_3 [9] sau HgF_2 [10].

$$H_2C{=}CHCl + HF \xrightarrow[SbF_3,\ SbCl_5]{200°C} CH_2{=}CHF$$

La 200—500°C, cu un exces de 2—20 mol HF, în prezenţă de oxizi de crom pe suport de aluminiu, se indică un timp de contact de 3 s [5].

Metode preparative de laborator. Ca metodă rapidă de laborator se poate aplica cu rezultate foarte bune adiţia acidului fluorhidric anhidru la tripla legătură a acetilenei.

Astfel se poate obţine fluorura de vinil prin barbotarea de acetilenă printr-o soluţie de acid fluorhidric în dizolvanţi cu oxigen (eter) [14].

c. Tehnologie

Procedeul de sinteză a fluorurii de vinil, aplicat pe scară industrială, pare să fie adiţia acidului fluorhidric anhidru, la acetilenă [15, 16].

La presiunea normală şi în absenţa catalizatorilor, acetilena nu reacţionează nici la 300°C cu acidul fluorhidric [17], iar sub presiune la temperatura

camerei se atinge o conversie de numai 15%; la 8—12 at se obţin gaze cu circa 35% fluorură de vinil şi 65 % fluorură de etiliden [18], cu randamente mici:

$$2\,\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix} + 3HF \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHF\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHF_2\end{matrix}$$

În prezenţa catalizatorilor are loc reacţia dintre acetilenă şi acid flurhidric, cu formare de fluorură de vinil şi 1,1-difluor-etan.

Drept catalizatori se utilizează în special combinaţii ale mercurului bivalent, depuşi pe substanţe suport. Se folosesc cloruri, fluoruri, azotat sau acetat de mercur.

Rezultate bune se obţin într-un procedeu analog fabricării clorurii de vinil, cu catalizatori de mercur depuşi pe cărbune activ.

Catalizatorii se prepară prin îmbibarea cărbunelui cu soluţii concentrate de clorură mercurică şi clorură de bariu şi uscare la 130°C, timp de 12 h.

Se afirmă că iradierea catalizatorului, prealabilă reacţiei sau în reactor, cu doze de radiaţii γ pînă la 10^7 rep, duce la o creştere a activităţii sale [19].

Drept catalizatori s-au mai propus:

— cromaţi de Hg, Zn, Ni [20] cum şi oxizi de Ti sau de Zr;

— gaze, ca adaosuri la amestecul de reacţie, ca oxigen [21], fluorură de bor [22].

Reacţia începe de la 20°C, dar temperatura de reacţie este în general cuprinsă între 100 şi 200°C; alte condiţii de reacţie depind de natura catalizatorului.

Viteza de volum variază mult, între 10 şi 500 h^{-1}.

În prezenţa catalizatorilor de fluorură de aluminiu sau de alumină impregnată cu fluorură de zinc se obţin, la 315°C, fluorură de vinil şi difluor-etan [23], în cantităţi egale.

Utilizînd catalizatori obţinuţi prin tratarea oxidului, a azotatului sau a sulfurii de zinc cu acid fluorhidric la 250—400°C, se obţine aproape exclusiv fluorură de vinil [24, 25]. Acelaşi rezultat dă cianura cuproasă depusă pe cărbune activ.

Condiţiile deosebite pentru adiţia acidului fluorhidric la acetilenă sînt puritatea şi gradul de uscare cît mai înalt al materiilor prime.

Reacţia se execută într-un reactor tubular, la 100—120°C, prin care se trece un curent de acid fluorhidric uscat şi acetilenă uscată, acetilena fiind luată în mic exces, pînă la 1,1 în vol. Amestecul celor două gaze se obţine prin barbotarea acetilenei în acid fluorhidric lichid. Activitatea catalizatorului se păstrează circa 8 h, după care scade rapid. Gazul de reacţie format din acetilenă, fluorură de vinil şi 1,1-difluor-etan, se neutralizează cu soluţie alcalină (NaOH 10%), se usucă pe $CaCl_2$ şi se condensează.

Produsul brut se amestecă cu etan uscat şi se supune distilării la temperatură joasă. Se culege mai întîi azeotropul etan-acetilenă cu p.f. — 96,5°C, iar fracţiunea — 73... — 70°C, conţinînd fluorura de vinil se condensează sau se culege în gazometru, în scopul purificării ulterioare. Rezultă astfel fluorură de vinil de 95%, cu randament de 82%, alături de circa 4% difluor-etan.

Pentru a realiza o puritate înaltă a fluorurii de vinil, se elimină acetilena reziduală prin spălare cu o soluţie amoniacală de clorură cuproasă.

Un dezavantaj deosebit al catalizatorilor de mercur îl constituie faptul că îşi pierd repede activitatea [26—32] deşi dau randamente bune (60—85%).

Sînt indicaţii că se poate lucra şi la temperaturi mai joase, 40°C, pe un catalizator de acetat de mercur pe cărbune activ, cu raport molar acetilenă: acid fluorhidric 1 : 1,5, randamentul atingînd 85% [33].

Purificarea fluorurii de vinil poate fi realizată şi prin adsorbţia pe site moleculare şi regenerare la 200°C în curent de heliu [34].

Produsul trebuie să fie lipsit de oxigen şi de acetilenă.

d. Constante fizice

Fluorura de vinil este un gaz incolor, ale cărui constante fizice sînt următoarele:

masa moleculară	46,04
temperatura de fierbere, °C	—72,2
temperatura de topire, °C	—100,5
densitatea la —72°C, d_4^{-72}	0,853
densitatea la +26°C (26 at), d_4^{26}	0,575
temperatura critică, °C	47,5
căldura de formare — ΔH°_{25}, kcal/mol	28

Temperaturile de fierbere la presiuni de 1 mm Hg la 760 mm Hg sînt următoarele:

mm Hg	°C	mm Hg	°C
1	—149,2	60	—113,0
5	—138,0	100	—106,2
10	—132,2	200	— 95,4
20	—125,4	400	— 84,0
40	—118,0	760	— 72,2

Fluorura de vinil este insolubilă în apă şi puţin solubilă în alcool şi acetonă.

În literatura de specialitate sînt descrise spectrele de rezonanţă magnetică nucleară şi de microunde [14, 35, 36], structura şi distanţele interatomice [37] şi spectrul în infraroşu [3].

e. Metode de analiză

Principala metodă de analiză o constituie cromatografia de gaze, după metodele generale pentru derivaţi fluoruraţi indicate mai departe la tetrafluor-etilenă. Analize de orientare se mai pot efectua prin măsurarea densităţii gazului şi adsorbţia monomerului şi a acetilenei în apă de brom [18] cum şi prin spectrofotometrie în infraroşu [3].

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. *Swarts, F.* Bull. Acad. Roy. Belg., 1901, p. 383; Chem. Zentr, II, 1901, p. 804.
2. *Henne, A. L., Midgley, T.* J. Amer. Chem. Soc., 58, 1936, p. 884.
3. *Torkington, P., Thompson, H. W.* Trans. Faraday Soc., 41, 1945, p. 237.
4. Brev. amer. 2401 807/1946; Chem. Abstr., 40, 1946, p. 5056.
5. Brev. amer. 2442 993/1948; Chem. Abstr., 42, 1948, p. 6839.
6. *Swarts, F.* Bull. Soc. Chim. France (4), 25, 1919, p. 145.
7. *Henne, A. L.* J. Amer. Chem. Soc., 60, 1938, p. 2275.
8. Brev. englez. 619 394/1949.
9. Brev. amer. 2 674 632/1954.
10. Brev. amer. 2 673 884/1954.
11. Brev. amer. 2 480 360/1949; Chem. Abstr., 44 ,1950, p. 4923.
12. Brev. amer. 2 461 523/1949; Chem. Abstr., 43, 1949, p. 3437.
13. Brev. amer. 2 695 320/1954; Chem. Abstr., 50, 1954, p. 2652 *a*.
14. *Scherer, J. R., Potts, W. J.* J. Chem. Phys., 31, 1959, p. 1691.
15. Brev. amer. 2 626 963/1953.
16. Brev. amer. 2 401 850/1946.
17. *Grosse, A. V., Lynn, C. B.* J. Amer. Chem. Soc., 64, 1942, p. 2289.
18. *Newkirk, A. H.* J. Amer. Chem. Soc., 68, 1946, p, 2467.
19. Brev. amer. 3 129 156/1964.
20. Brev. englez 603 855/1948; Chem. Abstr., 43, 1949, p. 660.
21. Brev. amer. 2 634 300/1953; Chem. Abstr., 40, 1954, p. 2082.
22. Brev. amer. 2 762 849/1956; Chem. Abstr., 51, 1957, p. 1556 *h*.
23. Brev. amer. 2 471 525/1949; Chem. Abstr., 43, 1949, p, 6645.
24. Brev. amer. 2 574 480/1951; Chem. Abstr., 46, 1952, p. 4026.
25. Brev. amer. 2 716 142/1955; Chem. Abstr., 50, 1956, p. 7840 *g*.
26. Brev. germ. 641 878/1937; Chem. Zentr., I, 1937, p. 3714.
27. Brev. amer. 2 118 901/1938; Chem. Abstr., 32, 1938, p. 5409.
28. Brev. englez 469 421/1937; Chem. Abstr., 32, 1938, p. 587.
29. Brev. amer. 2 480 021/1949; Chem. Abstr., 44, 1950 p. 1127.
30. Brev. englez 580 910/1946; Chem. Abstr., 41, 1947, p. 2428.
31. Brev. amer. 2 519 199/1950; Chem. Abstr., 45, 1951, p. 2497.
32. Brev. englez 600 296/1948; Chem. Abstr., 42, 1948, p. 7312.
33. Brev. englez 600 296/1948; Chem. Abstr., 42, 1948, p, 7312.
34. Brev. amer. 2 917 556/1959; Chem. Abstr., 54, 1960, p. 5461 *i*.
35. *Banwell, C. N., Sheppard, N.* Proc. Roy. Soc. (London) A. 263, 1961, p. 136.
36. *Nirri, A. M., Guarnieri, A., Favero, P.* H. Nuevo cimento, 19, 1961, p. 1189.
37. *Lide, D. R., Christensen, D.* Spectrochim. Acta, 17, 1961, p. 665.

2. FLUORURA DE VINILIDEN

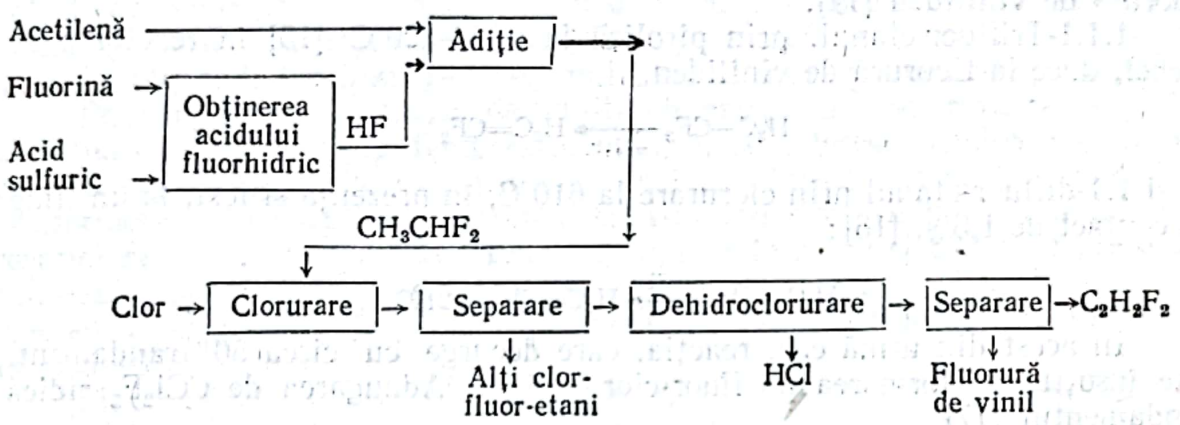
a. Generalităţi

Homopolimerul fluorurii de viniliden se caracterizează prin proprietăţi bune mecanice şi termice, prin absenţa fluajului într-un domeniu larg de temperatură, prin rezistenţa la îmbătrînire, la acţiunea radiaţiilor ultraviolete, a flăcării şi agenţilor chimici corosivi.

Copolimerizarea fluorurii de viniliden cu alţi monomeri fluoruraţi (trifluor-clor-etilena, hexafluor-propilena) duce la obţinerea unor elastomeri rezistenţi la temperaturi înalte, folosiţi în tehnica rachetelor.

Date concrete cu privire la producţia fluorurii de viniliden lipsesc. Domeniul de utilizare mereu crescînd atît a homopolimerului de fluorură de viniliden, cît şi a copolimerului cu hexafluor-propilenă, indică însă o continuă creştere a capacităţilor de producţie existente.

După cum reiese din schema următoare, fabricarea fluorurii de viniliden — care se obţine prin dehidroclorurarea 1-clor-1, 1-difluor-etanului — se



bazează pe acetilenă şi acid fluorhidric anhidru; anumite cantităţi de clor, reduse intervin în faza de obţinere a produsului intermediar.

b. Posibilităţi de obţinere

Pentru obţinerea fluorurii de viniliden se pot aplica mai multe metode.

Declorurarea cu Zn a 1,1-difluor-1,2-diclor-etanului, în alcool etilic cu reflux sau la 145°C [12],

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{F_2C}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} \xrightarrow[-Cl_2]{} F_2C=CH_2$$

în prezenţa unui detergent (sebacat de poliglicol-eter) [3] duce la formarea fluorurii de viniliden. Ca dizolvanţi se pot folosi acetamida şi 2-etil-ciclohexanol. Din amestecul de reacţie se separă produsele prin distilare. Declorurarea se poate efectua şi prin reducere cu hidrogen peste sîrmă de nichel la 490—500°C, la un timp de contact de 10 s, obţinîndu-se un randament de 43% [4].

În loc de derivaţi cloruraţi, se pot folosi dibrom- sau diiod-compuşii corespunzători [5, 6], reducerea efectuîndu-se cu magneziu sau cu compuşi organo-magnezieni.

Se mai aplică dehidrohalogenarea fluor-(halogen)-etanilor. Astfel, 1,1-difluor-1-clor-etanul poate fi transformat în fluorură de viniliden prin des-

compunere termică sau prin reacţie cu soluţie de NaOH, în mod asemănător fabricării clorurii de viniliden [7—11]:

$$H_3C-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}F_2 \xrightarrow[-HCl]{750°C} H_2C=CF_2$$

Dehidroclorurarea se poate conduce şi în prezenţa catalizatorilor de cupru metalic, la 500—750°C [12, 13].

1,1-Difluor-2-brom-etanul, cu KOH alcoolic la 60°C formează de asemenea fluorură de viniliden [14].

1,1,1-Trifluor-etanul, prin piroliză la 650—820°C [15] în reactoare de nichel, duce la fluorură de viniliden,

$$H_3C-CF_3 \xrightarrow[-HF]{} H_2C=CF_2$$

ca şi 1,1-difluor-etanul prin clorurare la 610°C, în prezenţa silicei, la un timp de contact de 1,3 s, [16]:

$$H_3C-CHF_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2C=CF_2 + 2HCl.$$

În acest din urmă caz, reacţia, care decurge cu circa 50% randament, este însoţită de formarea de fluor-clor-olefine. Adăugarea de CCl_2F_2 ridică randamentul [17].

Fluorură de viniliden se mai obţine prin reducerea 1,1,1-trifluor-2-clor-2,2-dibrom-etanului cu amalgam de sodiu în mediu de acid sulfuric la 60°C, obţinîndu-se un randament de 75% [18]:

$$F_3C-CClBr_2 \xrightarrow[Na-Hg]{H_2SO_4} H_2C=CF_2 \cdot$$

Alte metode pleacă de la tetrafluor-ciclobutani, prin piroliză la 600—1 000°C. Aceste substanţe apar frecvent la dimerizarea termică a olefinelor fluorurate [19]:

$$F_2C-CF_2-CH_2-CRR' \longrightarrow F_2C=CH_2 + F_2C=CRR'.$$

Se obţine fluorură de viniliden şi din difluor-clor-metan, prin trecere peste cupru în prezenţa hidrogenului, alături de alte fluor-olefine [20].

Descompunerea termică a difluor-clor-etanului este procedeul cel mai des aplicat.

c. Tehnologie

Metoda industrială pentru fabricarea fluorurii de viniliden se bazează pe reacţia de dehidroclorurare termică a 1,1-difluor-1-clor-etanului la temperaturi de 650—750°C:

$$H_3C-CF_2Cl \longrightarrow H_2C=CF_2 + HCl.$$

Se pleacă de la difluor-etan, care se sintetizează prin adiția a 2 mol HF anhidru la acetilenă, utilizînd drept catalizator trifluorura de bor. Adiția HF poate fi realizată în flux, continuu sau discontinuu, atingîndu-se un randament de 95% [21]. Reacția de adiție poate fi condusă și în prezența altor catalizatori ca $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ [22]. Acidul fluorhidric trebuie să fie perfect anhidru și să aibă un conținut mai mic de 0,1% SO_2.

Sinteza difluor-clor-etanului poate fi efectuată prin clorurarea difluoretanului în fază gazoasă, la o temperatură de 300°C, sub influența radiațiilor ultraviolete [23, 24], în fază lichidă, sub presiune, la 0—10°C, sau în soluție de tetraclorură de carbon drept dizolvant, în care se introduce difluoretanul și clorul într-un raport molar de 1 : 1 cu răcire continuă.

Se obține 1,1-difluor-1-clor-etanul pur, cu un randament de peste 90%.

Pentru sinteza fluorurii de viniliden prin dehidroclorurarea termică a difluor-clor-etanului la temperaturi înalte, se folosesc reactoare tubulare de platină, cuarț, nichel, conținînd uneori umpluturi din același material. Se formează fluorură de viniliden și 1-fluor-1-clor-etilenă. Randamentul reacției depinde de temperatură și este cuprins între 50 și 80%. În prezența catalizatorilor, de exemplu cupru sau clorură cuprică depusă pe fluorură de magneziu, se poate atinge un randament de 94% în fluorură de viniliden la 625—675°C.

Fluorura de viniliden se purifică în mod obișnuit prin distilare. La conținuturi în fluorură de vinil sub 30%, separarea se efectuează prin adsorbție la 80°C și 40 at, pe site moleculare. Regenerarea acestora (desorbția fluorurii de vinil și a acetilenelor reținute) se realizează prin încălzire la 200°C, în curent de heliu [52].

Fluorura de viniliden este mai puțin toxică decît analogul clorurat; are acțiune slab narcotică.

d. Constante fizice

Fluorura de viniliden (masa moleculară 64,04) este un gaz, cu temperatura de fierbere la 760 mm Hg de —84°C.

Căldura de formare este $\Delta H_f = 11{,}5$ kcal/mol [26].

Frecvențele caracteristice pentru fluorura de viniliden în domeniul infraroșu sînt la 804 cm^{-1} și 1 613 cm^{-1} (în fază de vapori) [27, 28].

În literatura de specialitate sînt descrise spectrul de rezonanță magnetică nucleară și spectrul de masă [29, 30], date termochimice [31] și indicații despre structură [32].

e. Metode de analiză

Se utilizează metode de analize fizico-chimice, în special cromatografia de gaz, după metodele indicate mai departe, la tetrafluor-etilenă, cum și spectrografia în infraroșu.

BIBLIOGRAFIE

1. *Mc Bee, E. E., Hill, H. M., Bachman, G. B.* Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 70.
2. Brev. amer. 2 401 897/1946; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 5056.
3. Brev. amer. 2 114 198/1956; Chem. Abstr., **51**. 1957, p. 12954 *h*.
4. Brev. amer. 2 734 090/1956; Chem. Abstr. **50**, 1956, p. 9441 *h*.
5. *Swarts, F.* Bull. Soc. Chim. France (4),**25**, 1919, p. 158.
6. *Gilman, H., Jones, R. G.* J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1943, p, 2038.
7. *Torkington, P., Thompson, R. W.* Trans. Faraday, Soc,, **41**, 1945, p. 237.
8. Brev. amer. 2 551 573/1951; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 9072.
9. Brev. amer. 2 627 529/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 1406.
10. Brev. amer. 2 628 989/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 1406.
11. *Henne, A. L., Ruh, R. P.* J. Amer. Chem. Soc., **10**, 1948, p. 1025.
12. Brev. englez 823 998/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 9761 *f*.
13. Brev. amer. 2 774 799/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p, 12955 *b*.
14. *Swarts, F.* Bull. Classe Sci. Acad. roy. Belg., **383**, 1901, Chem. Zentr. **11**, 1901, p. 804.
15. Brev. amer. 2 480 560/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 4922.
16. Brev. amer. 2 728 558/1955; Chem. Abstr., **50**. 1956, p. 10758 *d*.
17. Brev. amer. 2 723 296/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 10758 *e*.
18. Brev. germ. 952 713/1956; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 5129 *g*.
19. Brev. englez 778 750/1951; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2046.
20. Brev. englez 732 269/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 10122 *c*.
21. Brev. amer. 2 762 849/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10556 *h*.
22. Brev. amer. 2 830 099 şi 2 830 100/1958; Chem. Zentr., 1959, p. 4623.
23. Brev. amer. 2 499 129 şi 2 499 628/1950; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 4488 *b*.
24. Brev. germ. 1 002 303/1957, Chem. Zentr., 1957, p. 8646.
25. Brev. amer. 2 917 556/1959; Chem. Abstr., **45**, 1960. p. 5461 *i*.
26. *Neugebauer, C.A., Margrave, J. L.* J. Phys. Chem., **60**, 1956, p. 1318.
27. *Sverdlov, L. M.* Inj. Fiz. Jurn. Akad. Nauk. S.S.R.B., **1**, nr. 12, 1958, p. 43.
28. *Potts, W. J., Nyquist, R. A.* Spectrochim. Acta, **13**, 1959 p. 679.
29. *Bordin, P. M., Skripov, F. I.* Izvest. V.U.Z., S.S.S.R., Radiofiz., **1**, nr. 4, 1958, p. 69.
30. *Reese, R. M., Dileler, V. H.*, Mohler, F. L. J. Res. Natl. Bur. Stand., **57**, 1956, p, 367.
31. *Stevens, B.* Spectrochim. Acta, **12**, 1958, p. 154.
32. *Edgell, W. F.* J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2691.

3. TETRAFLUOR ETILENA

a. Generalităţi

Tetrafluor-etilena este monomerul principalului reprezentant al materialelor plastice fluorurate, politetrafluor-etilena. Aceasta se utilizează şi ca materie primă pentru obţinerea hexafluor-propilenei, cu care se şi copolimerizează, obţinîndu-se un material plastic cu proprietăţi fizico-chimice foarte apropiate de cele ale homopolimerului.

Se mai cunosc copolimeri ai tetrafluor-etilenei cu trifluor-nitrozo-metan, F_3CNO, cu structura:

$$\left[-CF_2-CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{N}}-O-\right]_x$$

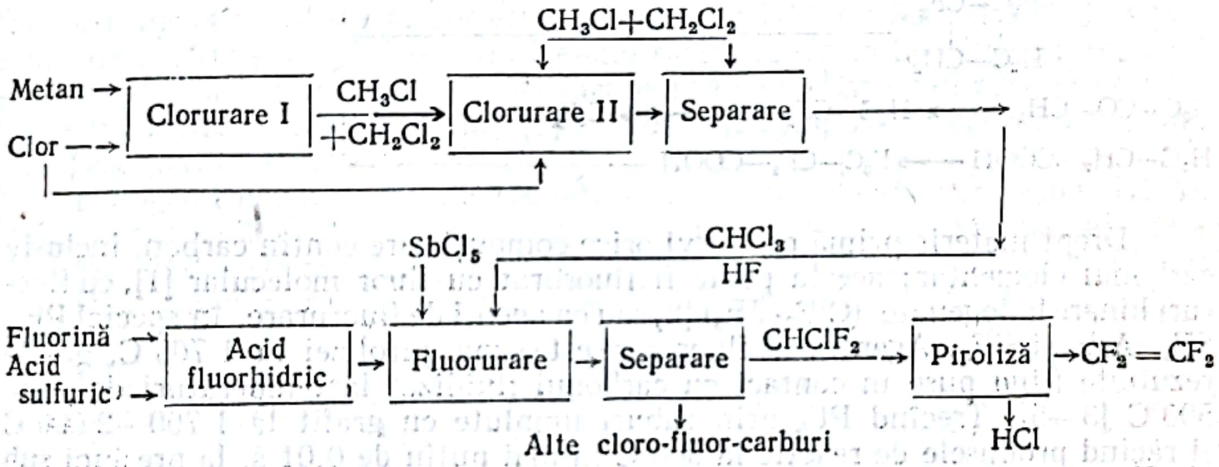
cu o foarte bună rezistenţă chimică.

Producţia mondială de materiale plastice fluorurate a fost în anul 1959 de aproximativ 3200 t, politetrafluor-etilena fiind produsul cu cel mai mare

tonaj. Această producţie a cunoscut — datorită calităţilor specifice ale materialelor plastice fluorurate — rezistenţă chimică şi termică excepţională — o creştere rapidă. În anul 1960, producţia ajunsese la 5 500 — 6 000 t.

Unele indicaţii privind dezvoltarea producţiei de tetrafluor-etilenă pot fi deduse din datele recente din literatura de specialitate referitoare la consumul de cloroform pentru fabricarea clor-difluor metanului destinat producţiei de polimeri fluoruraţi. După aceste date, în anul 1962 s-au folosit în asest scop 15 000 t $CHCl_3$, din care s-au produs adroximativ 10 000 t clor-difluor-metan. Pînă în anul 1968 se prevede o creştere însemnată a acestui consum, ajungînd la 27 000 t $CHCl_3$, respectiv 18 000 t clor-difluor-metan.

Sinteza tetrafluor-etilenei se realizează în prezent pe scară industrială prin piroliza clor-difluor-metanului (Freon 22), care la rîndul lui se obţine aproape exclusiv prin fluororarea catalitică a cloroformului cu acid fluorhidric anhidru, în prezenţa pentaclorurii de stibiu, conform schemei:



Acidul fluorhidric se fabrică industrial prin atacul cu acid sulfuric al fluorurii de calciu (fluorină), urmată de condensarea produsului şi concentrare prin fracţionare eventual în prezenţa unui agent de deshidratare la acid fluorhidric anhidru. Anumite cantităţi de acid fluorhidric (sau acid hexafluor-silicic) rezultă la fabricarea superfosfatului.

Sinteza pentaclorurii de stibiu se realizează prin clororarea directă a stibiului metalic cu clor gazos.

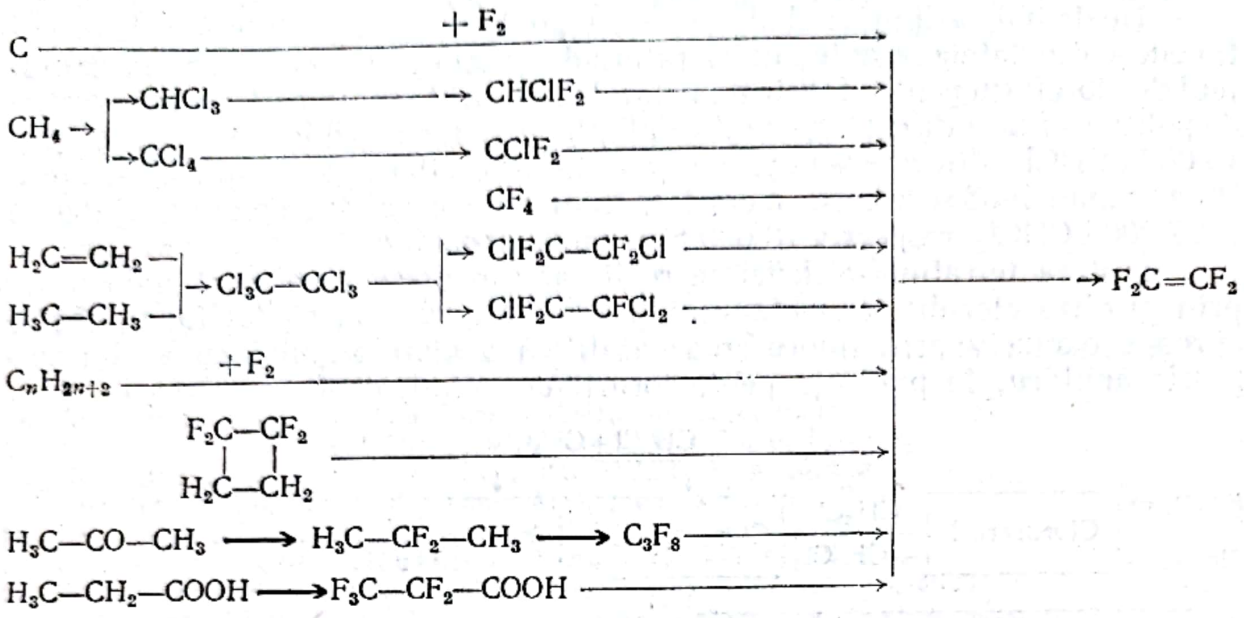
În acest fel, fabricarea tetrafluor-etilenei este posibilă în condiţiile existenţei unei producţii de clor-metani şi a dispunerii de acid fluorhidric anhidru.

b. Posibilităţi de obţinere

Prima sinteză a tetrafluor-etilenei, prin reacţia perclor-etilenei cu florură de argint anhidră la 220°C, realizată încă în anul 1890, nu mai prezintă decît interes istoric:

$$Cl_2C{=}CCl_2 + 4AgF \xrightarrow{220°C} F_2C{=}CF_2 + 4AgCl.$$

Tetrafluor-etilena se formează cu randamente variabile în numeroase reacţii, dintre care cele mai importante sînt date în schema următoare:



Drept materie primă pot servi orice compuşi care conţin carbon, inclusiv carbonul elementar; acesta poate fi fluorurat cu fluor molecular [1], cu fluoruri binare halogenate ($ClF_3 \cdot JF_3$) [2] sau cu agenţi de fluorurare, în special PF_5, SF_6, AsF_3 şi SiF_4. Agentul de fluorurare este supus pirolizei la 1 700°C, gazele rezultate fiind puse în contact cu carbonul fluidizat la temperaturi de peste 500°C [3—5]. Trecînd PF_5 prin tuburi umplute cu grafit la 1 700—2 000°C şi răcind produsele de reacţie la 500°C în mai puţin de 0,01 s, la presiuni sub 300 mm Hg se obţine un amestec care conţine 49% CF_4, 24% C_2F_4. Se separă cantitativ PF_3, regenerabil la PF_5 cu Cl_2 şi CaF_2 [6]. Reacţia poate avea loc şi în tuburi de nichel umplute cu grafit la 1 100°C, cu formare de C_2F_4, C_2F_6, CF_4 [7].

Pentru desfăşurarea reacţiei se propune şi un cuptor rotativ cu arc [8].

PF_5 poate reacţiona şi cu hidrocarburi [9, 10] pentru a da tetrafluor-etilene. Înainte de regenerare, trifluorura de fosfor rezultată se purifică [11] pentru reintroducere în reacţie.

Tetrafluor-etilena se poate obţine prin contactarea unui amestec de fluorură de sodiu sau de potasiu şi clor anhidru, în raport molar de 4 : 1 — 20 : 1 cu un exces de cărbune la 2 000°C şi la presiuni joase (40 mm Hg), produsele de reacţie fiind răcite brusc la 500°C [12].

Sinteza industrială a tetrafluor-etilenei se realizează prin piroliza clordifluor-metanului:

$$2CHClF_2 \longrightarrow F_2C=CF_2 + 2HCl.$$

Tetrafluor-etilena se mai poate obţine şi plecînd de la alţi derivaţi ai metanului, ca diclor-difluor-metanul, sau tetrafluor-metanul. Prin încăl-

zirea diclor-difluor-metanului la 500°C în prezenţa telurului, se obţin anumite cantităţi de tetrafluor-etilenă [13],

$$CCl_2F_2 \xrightarrow[500°C]{Te} CClF_2—CClF_2 + CF_2Cl—CF_2—CF_2Cl + CF_2 = CF_2$$

produsul rezultat avînd compoziţia: 61,2%, tetrafluor-diclor-etan, 22,4% hexafluor-diclor-propan şi 16,4% tetrafluor-etilenă.

Prin reducerea la temperaturi înalte a diclor-difluor-metanului cu hidrogen se formează un amestec complex [14] care conţine 36% difluor-clormetan, 19% difluor-metan, 14% trifluor-metan şi circa 13% tetrafluor-etilenă:

$$CCl_2F_2 \xrightarrow[685—700°C]{H_2} CHClF_2 + CH_2F_2 + CHF_3 + CF_2 = CF_2$$

Reacţia are loc în tub de cuarţ sau de platină în prezenţă de sită Pt-Rh.

Tetrafluor-metanul obţinut ca produs secundar la electroliza aluminiului, se transformă în tetrafluor-etilenă prin piroliză la 1 500—1 700°C în prezenţă de grafit; gazele de reacţie trebuie răcite rapid la 500°C; prin separări şi distilări se ating randamente satisfăcătoare [5,15]. Carbonul necesar reacţiei poate fi furnizat de hidrocarburi [9] sau de alţi compuşi cu carbon ca dician etc. [10], oxid de carbon [16].

Halogen-fluor-metanii menţionaţi sînt produşi de fluorurare (cu HF în prezenţa $SbCl_5$, HgF_2, HgF etc.) ai clor-metanilor; fluorurarea asemănătoare a clor-etanilor duce la clor-fluor-etani, de la care se poate obţine tetrafluor-etilenă.

De la fluor-clor-etani, tetrafluor-etilena se poate obţine prin mai multe metode.

1,1,2,2-Tetrafluor-1-clor-etanul, prin piroliză la 750°C [17] duce la tetrafluor-etilenă, cu formare şi de fluor-ciclobutani:

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ F_2C—CHF_2 \end{array} \xrightarrow{-HCl} F_4C_2 + \begin{array}{c} F_2C—CF_2 \\ | \quad\quad | \\ F_2C—CF_2 \end{array}$$

1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-diclor-etanul se dehalogenează cu zinc la presiuni sub 40 at în soluţie alcoolică, pentru a evita formarea de etilenă [18,19] care apare la presiuni superioare,

$$ClF_2C—CF_2Cl + Zn \longrightarrow F_4C_2 + ZnCl_2$$

sau se descompune în arc electric [20].

De la 1,1,2-trifluor-1,2,2-triclor-etan, cu o cantitate echimoleculară de hidrogen peste un catalizator de Co-Cu-MgF_2 la 525°C, se obţine un randament de 60% [21], pe lîngă alţi produşi.

Prin piroliza unor ciclobutani fluoruraţi care apar ca produşi secundari în diferite reacţii de fluorurare, piroliză care se efectueată la temperaturi cuprinse între 750 şi 900°C şi o presiune de maximum 50 mm Hg în tub de cuarţ, umplut cu inele de cuarţ, se formează C_2F_4 în amestec cu alţi compuşi:

$$\begin{array}{c} F_2C—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ F_2C—CXY \end{array} \longrightarrow F_2C = CF_2 + H_2C = CXY.$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul 1,1,2,2-tetrafluor-ciclobutanului (X = Y = H), se obține la 800°C și 1—2 mm Hg, la o conversie de 30%, un amestec de 85% 1,1-difluor-etilenă, 7,5% tetrafluor-etilenă și 7,5% etilenă [22].

Datorită creșterii utilizării lor în diferite domenii, în ultima vreme s-a perfecționat obținerea perfluor-alcanilor, de exemplu, prin electrofluorurarea (electroliză în HF anhidru) difluor-alcanilor [23].

Pentru perfluor-propan, succesiunea de reacții este următoarea:

$$H_3C{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{PCl_5} H_3C{-}CCl_2{-}CH_3 \xrightarrow[SbCl_5]{HF} H_3C{-}CF_2{-}CH_3 \xrightarrow{HF} F_3C{-}CF_2{-}CF_3.$$

Piroliza perfluor-propanului are loc la 1 500°C cu răcire rapidă a produșilor de reacție la 400°C, și obținere de tetrafluor-etilenă și hexafluor-propilenă [24].

Electrolitic, relativ ușor se realizează perfluorurarea acizilor carboxilici, la 20°C în HF anhidru la intensități de 50 A și sub tensiuni de 5,2 V [25].

Prin descompunerea la presiune joasă a sărurilor de sodiu ale acizilor perfluor-carboxilici se formează de asemenea tetrafluor-etilenă:

$$F_3C{-}CF_2{-}COONa \xrightarrow{230-260°C} F_2C=CF_2 \text{ (randament 90\%)}$$

$$F_3C{-}COOH \xrightarrow[NaOH]{270°C} F_2C=CF_2 \text{ (randament 80—90\%)}.$$

Reacția are loc în fază de vapori în curent de azot sau de bioxid de carbon, la 620—650°C, în tuburi de metal monel sau de sticlă de borosilicat, cu timp de contact de circa 3 s [26—31].

Produsele de reacție se condensează și se distilă.

Metode preparative de laborator. Se recomandă descompunerea termică a perfluor-propionatului de sodiu, încălzirea trifluor-acetatului de sodiu cu hidroxid de sodiu sau piroliza politetrafluor-etilenei. În ultimul caz, la 600°C și la o presiune de 41 mm Hg se obține un amestec format din 85,7% tetrafluor-etilenă și 14,3% hexafluor-propilenă. Cu scăderea presiunii, crește conținutul în tetrafluor-etilenă și ajunge, la 5 mm Hg, la 97%. La presiune normală și la temperaturi cuprinse între 450 și 700°C se obține perfluor-izobutilenă și hexafluor-propilenă, cum și perfluor-ciclobutan [32].

c. Tehnologie

Metoda aplicată astăzi pe scară industrială pentru fabricarea tetrafluor-etilenei este piroliza clor-difluor-metanului.

Materia primă, clor-difluor-metanul, se obține prin fluorurarea cloroformului cu acid fluorhidric anhidru, în prezența $SbCl_5$, sub presiune de 10—30 kgf/cm² și la temperaturi de 40—100°C [33—35]:

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CHClF_2 + 2HCl.$$

Reacţia poate fi condusă şi în fază gazoasă, în prezenţă de cărbune activ, la 300°C, cînd se obţine un amestec de clor-difluor-metan şi fluor-diclor-metan.

Un alt procedeu se bazează pe substituţia clorului din cloroform cu fluorul din fluorura mercurică:

$$CHCl_3 \xrightarrow{HgF_2} CHClF_2,$$

sau cu trifluorură de stibiu, activată printr-un adaos de pentaclorură de stibiu:

$$CHCl_3 \xrightarrow[100°C,\ 58\ at]{SbF_3,\ SbCl_5} CHClF_2.$$

Clor-difluor-metanul un gaz cu temperatura de fierbere de —40,8°C, trebuie să aibă o concentraţie de minimum 99,9%, să fie complet anhidru şi neutru.

Prin piroliza clor-difluor-metanului se formează tetrafluor-etilenă conform reacţiei:

$$2\ CHF_2Cl \longrightarrow CF_2 = CF_2 + 2\ HCl.$$

Prin reacţii secundare se formează o serie omoloagă de combinaţii clor-fluorurate, în special polifluor-clor-alcani de tipul $H(CF_2)_n$-Cl, unde $n = 2...14$, cu temperaturi de fierbere cuprinse între —10 şi +288°C. De asemenea se formează compuşi ciclici perfluoruraţi, între care octafluor-ciclobutan, care din punct de vedere chimic sînt foarte stabili. În amestecul de piroliză pot fi identificate şi combinaţii cu temperaturi de fierbere mai joase, ca tetrafluor-metanul şi hexafluor-propilena, cît şi un număr de şase derivaţi clor-fluoruraţi ai metil-ciclopropanului, foarte toxici şi relativ instabili.

Atît formarea tetrafluor-etilenei, cît şi a produşilor secundari se aplică prin scindarea termică a clor-difluor-metanului cu formare de difluor-carbenă, foarte reactivă, care dimerizează:

$$CHClF_2 \longrightarrow CF_2 + HCl$$

sau se adiţionează. Prin dimerizarea tetrafluor-etilenei etc. se formează şi ceilalţi compuşi secundari.

Desfăşurarea reacţiei este influenţată de natura pereţilor reactorului. Folosind platina ca material de construcţie pentru reactor şi sita de platină ca umplutură se asigură obţinerea unor randamente de 90% în tetrafluor-etilenă; argintul determină o mărire a cantităţii rezultate de acid fluor-hidric, care creşte şi mai mult în cazul folosirii tuburilor de grafit (tabela II.1). Datorită sensibilităţii mai mari a grafitului conversiile clor-difluor-metanului sînt mai mari (60—70%) decît în cazul folosirii platinei, dar randamentul în tetrafluor-etilenă scade mult. Deşi conversia clor-difluor-metanului creşte cu creşterea temperaturii de reacţie şi a timpului de contact (fig. II.1), creşte în egală măsură şi conţinutul în produse secundare (fig. II.2 şi tabela II.2).

În intervalul de 650—800°C, temperatura nu are un efect însemnat asupra randamentului în tetrafluor-etilenă; acesta are o valoare de 89—93%, la o conversie de 27% (tabela II.3). Creşterea presiunii are un efect negativ asupra conversiei (tabela II.4 şi fig. II.3).

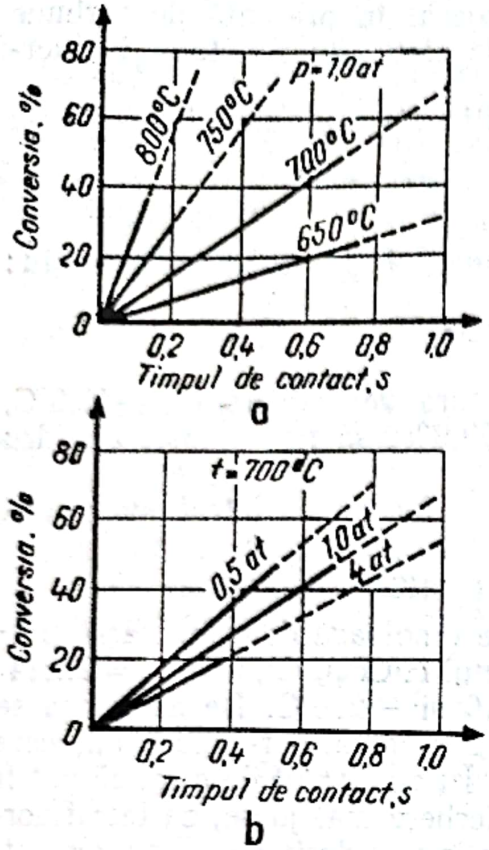


Fig. II.1. Variaţia conversiei cu timpul de contact:
a — la presiune de 1 at; *b* — la temperatura de 700°C.

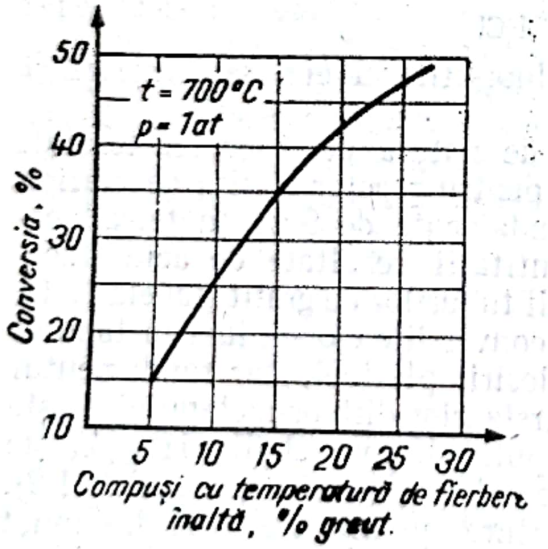


Fig. II.2. Efectul conversiei asupra formării produselor cu temperatură de fierbere înaltă formate la piroliza monoclor-difluor-metanului.

Tabela II.1.

Efectul materialului de construcţie a reactorului

Materialul de construcţie	HF separat % mol	Randamentul în C_2F_4	
		Recuperare [1]) totală, %	Recuperare reală [2]) %
Platină	0,5	91	87
Argint	1,0	94	79
Cărbune	3,4	90	76

[1]) Calculat pe baza cantităţii de HCl şi HF rezultate.
[2]) Tetrafluor-etilenă izolată.

Tabela II.2

Influenţa conversiei (700°C şi 0,5 at) asupra randamentului

Conversia %	Randamentul în C_2F_4	
	Recuperare totală [1]) %	Recuperare reală [2]) %
15	97	82
25	91	87
27	93	83
36	85	82
49	73	67

[1]) Calculat pe baza cantităţii de HCl şi HF rezultate.
[2]) Tetrafluor-etilenă izolată.

Tabela II.3

Influenţa temperaturii asupra randamentului

Temperatura °C	Randamentul în C_2F_4	
	Recuperare totală [1]) %	Recuperare reală [2]) %
650	89	81
700	93	83
750	92	86
800	91	86

[1]) Calculat pe baza cantităţii de HCl şi HF rezultate.
[2]) Tetrafluor-etilenă izolată.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela II.4

Influența presiunii (t 700°C) asupra randamentului

Presiunea at	Conversia %	Randamentul în C_2F_4	
		Recuperare totală [1] %	Recuperare reală [2] %
0,5	50	91	89
1,0	23	94	79
4,0	23	56	56

[1]) Calculat pe baza cantității de HCl și HF rezultate.
[2]) Tetrafluor-etilenă izolată.

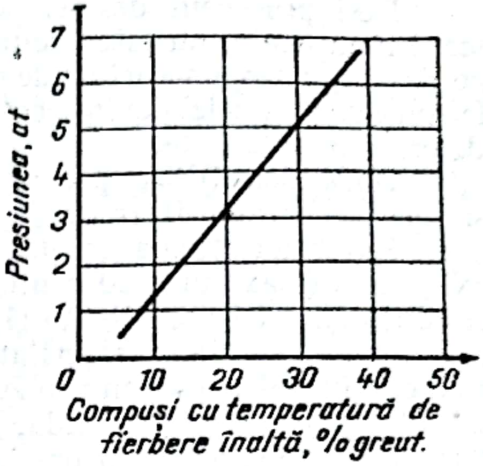


Fig. II.3. Efectul presiunii asupra formării produselor cu temperatură de fierbere înaltă (> —40°C) în piroliza monoclor-difluor-metanului.

Efectuarea pirolizei în atmosferă de gaz inert favorizează obținerea unor randamente mai mari.

Timpul de contact optim este de 0,3—0,4 s [36].

Sinteza tetrafluor-etilenei comportă următoarea tehnologie de fabricație.

Clor-difluor-metanul, în prealabil deshidratat, se introduce la presiune normală în mod continuu în reactorul format din tuburi de platină, argint sau grafit fixate într-un cuptor cu încălzire electrică funcționînd la 650—850°C și la presiune normală. Produsele de reacție se spală cu alcalii pentru îndepărtarea HCl, se usucă și se comprimă pentru lichefiere. Prin condensare fracționată se separă din acest amestec clor-difluor-metanul nereacționat și produșii secundari cu temperatură de fierbere mai înaltă.

Tetrafluor-etilena se purifică prin distilare sub presiune la temperaturi joase. La 3—10 at și —50...—45°C se separă la baza coloanei produșii cu temperatură de fierbere înaltă, distilatul (tetrafluor-etilenă, clor-difluor-metan, acid fluorhidric etc.) se spală cu apă și se redistilă la 4 — 5 at și —5..0°C[37—39]. Distilarea la presiune normală și temperaturi foarte joase poate da un monomer mai pur. În acest caz, vîrful coloanei de distilare lucrează la —120°C de unde se separă tetrafluor-etilena de alte circa 20 de substanțe. Se mai poate practica distilarea extractivă cu toluen [40]. Pentru îndepărtarea din monomer a produselor toxice (oxifluorura de carbon, acid fluorhidric) se mai poate efectua o tratare în autoclavă la 20°C cu piridină-piperidină 1:1, urmată de spălare cu acid fosforic [41].

Consumul specific de clor-difluor-metan variază între 1,6 și 1,9 kg clor-difluor-metan/kg tetrafluor-etilenă.

Scanned with OKEN Scanner

Deşi procedeul descris pentru sinteza tetrafluor-etilenei se aplică pe scară industrială, nu este exclus ca în viitor să se treacă la procedeul bazat pe descompunerea sărurilor de sodiu ale acizilor perfluor-carboxilici, dat fiind faptul că aceşti acizi devin accesibili prin electroliza în acid fluorhidric anhidru descrisă mai înainte.

Tetrafluor-etilena pentru polimerizare trebuie să fie complet neutră şi lipsită de impurităţi ca de exemplu clor-difluor-metan sau alţi produşi.

Tetrafluor-etilena se depozitează în rezervoare de presiune, în absenţa oxigenului (maximum 20 p.p.m, la —20...0°C) şi în prezenţă de stabilizatori, ca dipenten, tri-*n*-butil-amină, mercaptani, terpene, tetralină, tetrahidronaftaline, octenă sau metacrilat de metil în cantităţi de pînă la 0,5%. Micşorînd conţinutul în oxigen sub 20 p.p.m, monomerul poate fi depozitat la 25°C, sub presiune, în fază lichidă. Purificarea se efectuează prin fracţionare, la temperatură joasă şi sub presiune, în absenţa oxigenului.

Manipularea nepericuloasă a tetrafluor-etilenei sub presiune necesită evitarea contactului cu oxigenul pentru a nu se forma produşi de oxidare. Pentru îndepărtarea oxigenului, monomerul poate fi spălat cu o sare de brom, hidrosulfit alcalin sau o soluţie de β-antrachinon-sulfonat de sodiu. La un conţinut de 0,1% oxigen, tetrafluor-etilena poate polimeriza spontan, cu explozie.

Prin introducerea oxigenului în mod accidental în rezervoare de tetrafluor-etilenă lichidă nestabilizată, se pot forma peroxizi polimeri, sensibili la încălzire şi la şoc, descompunîndu-se cu explozie [42, 43].

d. Constante fizice

La presiune şi la temperatură obişnuită, tetrafluor-etilena este un gaz incolor şi inodor. Principalele constante fizice sînt următoarele:

masa moleculară	100,2
temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	—76,3
temperatura critică, °C	33,3
presiunea critică, kgf/cm²	40
densitatea critică, g/cm³	0,58
temperatura de congelare, °C	—142,5
energia de legătură C—C în F_4C_2, kcal/mol	118
căldura de formare, kcal/mol	—151,7 [44]

Spectrele în infraroşu sînt descrise în literatura de specialitate [44, 45].

Presiunile de vapori sînt date în tabela II.5.

Tabela II.5

Presiunile de vapori

Temperatura °C	Presiunea de vapori kg/cm²	Temperatura °C	Presiunea de vapori kg/cm²
— 120	0,04	— 40	5,37
— 100	0,23	— 20	10,79
— 80	0,84	0	19,28
— 76,3	1,00	10	24,72
— 60	2,33	20	30,97
		30	37,76

Limitele amestecurilor explozive cu oxigenul sînt destul de largi şi variază de la 5 la 90%, la 15 at [46].

Viscozitatea în fază de vapori este aproximativ cu 15—20% mai mică decît a etilenei [47].

e. Metode de analiză

Controlul analitic al procesului de sinteză cum şi puritatea produsului finit se efectuează exclusiv prin cromatografie.

Cromatografia de repartiţie gaz-lichid este aplicabilă atît pentru analizarea amestecului de reacţie rezultat la sinteza clor-difluor-metanului, cît şi a produşilor rezultaţi la piroliza acestuia în vederea obţinerii tetrafluoretilenei. Caracteristicile coloanei de separare sînt: faza staţionară dinonilftalat impregnat 10% pe celită 545 de granulaţie 0,2—0,4 mm, iar dimensiunile coloanei sînt înălţimea 1,8 m şi diametrul interior 5 mm. Gazul eluent este hidrogenul uscat pe $CaCl_2$ cu un debit de 30 ml/min. Presiunea înainte de coloană este de 360 mm Hg, iar temperatura coloanei de 30 $\pm$ 0,2°C.

Ordinea de apariţie a componentelor pe cromatogramă este următoarea: aer, tetrafluor-etilenă, difluor-diclor-metan, hexafluor-ciclopropan, clor-tetrafluor-etan, clor-difluor-metan, octafluor-ciclobutan, cum şi o serie de alţi produşi secundari, care ar putea rezulta în concentraţie de sub 0,01%.

Concentraţia procentuală a componentelor din amestec se determină prin interpolare cu ajutorul diagramelor de etalonare. Reproductibilitatea rezultatelor este corectă, erorile de analiză rezultînd în limitele celor admise.

Alte condiţii de cromatografie sînt indicate în literatura de specialitate [48—51].

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2 732 411/1956; Chem. Abstr., **50**. 1956, p. 15574 *f*.
2. Brev. amer. 2 732 410/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 15574 *e*.
3. Brev. amer. 2 852 574/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 218 *d*.
4. Brev. amer. 2 709 191/1955; Chem. Abstr., **50**, 1960, p. 6506 *h*.
5. Brev. amer. 2 709 192/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956. p. 6506 *h*.
6. Brev. englez 801 408/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 7010 *b*.
7. Brev. amer. 2 709 186/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 6490 *a*.
8. Brev. amer. 2 929 771/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 10601 *e*.
9. Brev. amer. 2 981 761/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 20955 *f*.
10. Brev. amer. 2 980 739/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p, 20955 *f*.
11. Brev. amer. 2 877 096/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959. p. 12606 *f*.
12. Brev. englez 893 289/1962.
13. *Aynsley, E. E., Watson, R.H.* J. Chem. Soc., 1955, p, 576.
14. Brev. englez 732 269/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 10122 *b*.
15. Brev. amer. 2 902 521/1959; Chem Abstr., **54**, 1960, p. 2166 *a*.
16. Brev. germ. 887 648/1954; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 14649 *f*.
17. Brev. amer. 2 551 573/1951; Chem. Abstr., **45**, 1951, p, 9072.
18. *Locke, J., Brade, W. R., Henne, A. L.* J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1934, p. 1726.
19. Brev. amer. 2 401 897/1946; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 5066.
20. Brev. amer. 2 725 410/1955; Chem. Abstr., **52**, 1958, p.2885 *a*.
21. Brev. amer. 2 697 124/1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 2650 *g*.
22. Brev. amer. 2 733 277/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 15575.
23. *Sander, M., Blöchl, W.* Chem. Ing. Tech., **37**, nr. 1, 1965, p. 7.
24. Brev. amer. 2 709 182/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 6506 *h*.
25. *Forche, E.* În: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, Thieme Verlag, Vol. V/3, 1962, p. 38

Scanned with OKEN Scanner

26. *La Zerte, J., Hals. L. J., Reid, T. S., Smith, G. H.* J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953. p. 4252.
27. *Haszeldine, R. N.* J. Chem. Soc., 1952, p. 4259; 1954, p. 4026; 1956, p. 61.
28. *Hals, L. J.* J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4054.
29. *Haszeldine, R. N., Leedham ,K.* J. Chem. Soc., 1953, p. 1548.
30. Brev. amer. 2 668 864/1954.
31. Brev. amer. 2 601 536/1952.
32. *Lewis, E. E.* J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 1968.
33. *Booth ,H., Bixby, E.* Ind. Eng. Chem., **24**, 1932, p. 637.
34. Brev. amer. 2 005 705/1935; Chem. Abstr., **29**, 1935, p. 5123.
35. *Pŏsta, A., Hudlicky, M.* Chem. Listy, **51**, 1957, p. 976.
36. *Park, J. D., Benning, A. F., Downing, J. F.* Ind. Eng. Chem., **39**, 1947, p 354.
37. Brev. amer. 2 551 573/1951; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 9072.
38. Brev. englez 581 045/1946; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 2427.
39. Brev. amer. 2 384 821/1945.
40. Brev. germ. 1 108 205/1959.
41. Brev. amer. 3 004 075/1959; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 5852 *d*.
42. *Pajaczkowsky, A., Spoors, J. W.* Chem. and Ind., **16**, 1964. p. 659.
43. *Caglioty, V., Dellesite, A., Leuzi, M., Mele, A.* J. Chem. Soc., 1964, p. 5430.
44. *Neugebauer, C. A., Margrave, J. L.* J. Phys. Chem., **60**, 1956, p. 1318.
45. *Kiyama, R., Minomura, S., Ozawa, K. ş.a.* Rev. Phys. Chem. Japan. **25**, 1953. p. 64; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 8327 *c*.
46. *Teranisi, H.* Rev. Phys. Chem. Japan, **28**, 1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 13596 *i*.
47. *Mc Goubrey, J. C., Singh, N. M.* Trans. Faraday Soc., **56**, 1960, p. 486.
48. *Campbell, R. H., Gudzinowicz, B. J.* Analyt. Chem; **33**, 1961, p. 842.
49. *Greene, S. W., Wachi, F. M.* Analyt. Chem., **35**, nr. 7, 1963, p. 928.
50. *Pollard, F. W., Hardy, C. J.* J. Chromatog., **1**, nr. XXXII, 1958.
51. *Foulletier, L., Elchardus, Z.* Chimie et Industie, **83**, 1960, p.242.

4. HEXAFLUOR-PROPILENA

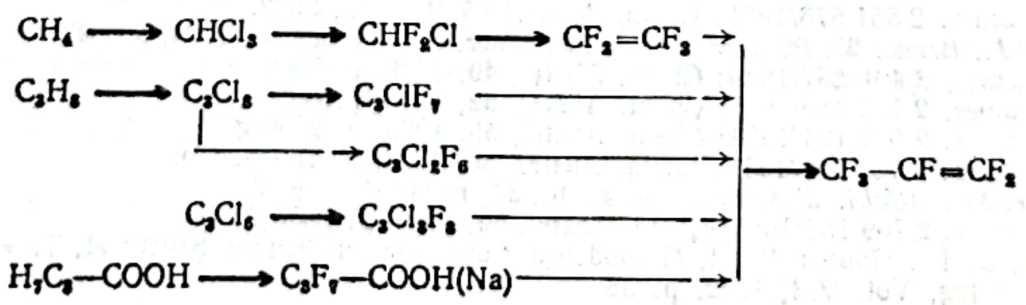
a. Generalităţi

Hexafluor-propilena ($F_2C = CF - CF_3$) se întrebuinţează pentru obţinerea copolimerului cu fluorură de viniliden (70% fluorură de viniliden şi 30% hexafluor-propilenă), cu proprietăţi de elastomer; copolimerizează şi cu tetrafluor-etilenă formînd un material plastic, rezistent la coroziune.

Nu se cunosc date despre producţia acestor materiale care se utilizează mai mult în domeniul tehnicii rachetelor.

b. Posibilităţi de obţinere

Sinteza hexafluor-propilenei se realizează pe mai multe căi, conform schemei:



Hexafluor-propilena se obţine prin piroliza tetrafluor-etilenei pure [1—4] la 750—900°C şi 25—200 mm Hg, cu randamente de 75—80%.

La temperaturi mai joase (600°C), randamentele nu depăşesc 58% [5]; cu ridicarea temperaturii la 750—810°C, randamentul creşte, atingînd 81,5% [6]. Piroliza se mai poate conduce şi la 1 000—1 400°C, pe filamente de platină.

Reacţia are loc în tuburi de oţel inoxidabil încălzite electric la 750—810°C, la o presiune de 40 mm Hg. Încărcarea reactorului este de 188 g/l.h; se obţine o conversie de 72%.

Dehalogenarea reductivă a fluor-clor-propanilor prin diferite metode [7—11] duce la obţinerea hexafluor-propilenei cu randamente de 70—90%. Astfel, prin trecerea heptafluor-2-clor-propanului cu hidrogen la 375—475°C peste catalizator de cromit de cupru, se obţin conversii de 50% şi randamente de aproximativ 70% [12]. Produsele de reacţie se spală cu apă şi cu soluţie de hidroxid de sodiu, se usucă cu CaO_2, se condensează şi se distilă.

$$F_3C—CFCl—CF_3 \longrightarrow F_2C=CF—CF_3.$$

Randamente mai bune se obţin la dehalogenarea cu agenţi reducători metalici. Prin dehalogenarea hexafluor-1,2-diclor-propanului cu zinc metalic în soluţie de etanol, se obţin randamente de 9%.

Fluor-clor-propanii se obţin prin fluorurarea perclor-propanului cu acid fluorhidric în prezenţa $SbCl_5$, HgF_2 etc.

Decarboxilarea acidului perfluor-butiric la 400—650°C în prezenţă de diluant gazos (CO_2) în tuburi de metal Monel, la un timp de contact de 3s duce la un randament de 86% [13]. Decarboxilarea sării de sodiu a acidului heptafluor-butilic în tuburi de cuarţ la 280—320°C şi 50 mm Hg duce la obţinerea unor randamente de 90—92% [14—17].

Acidul perfluor-butiric se obţine la fluorurarea electrochimică a acidului butiric în acid fluorhidric anhidru.

$$H_7C_3—COOH \xrightarrow{HF} F_7C_3—COOH$$

$$F_7C_3—COOH \longrightarrow C_3F_6 + HF + CO_2.$$

Hexafluor-propilenă mai rezultă la fluorurarea clor-fluor-propilenei în formamidă [18], ca agent de fluorurare folosindu-se trifluorura de stibiu [19, 21].

Constantele fizice principale ale perfluor-propilenei sînt următoarele:

masa moleculară	150,03
temperatura de topire, °C	—158,1
temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	— 28,2
densitatea la —40°C	1,583

Metodele de analiză, în special cele cromatografice, sînt cele uzuale pentru fluorocarburi.

BIBLIOGRAFIE

1. *Atkinson, B., Trenwith, A. B.* J. Chem. Soc., 1953, p. 2083.
2. *Downing, F. B., Benning, A. F. Mc Harness, R. C.* Brev. amer. 2 480 560/1949.
3. *Miller, W.T.* Brev. amer. 2 664 449/1953.
4. *Steunenberg, R. K. Cady. A. H.* J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952. p. 4165.
5. Brev. amer. 2 759 983/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 2847 *g*.
6. Brev. amer. 2 758 138/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957. p. 3654 *q*.
7. *Henne, A. L.* J., Amer. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 496; **70**, 1948, p. 130.
9. *Haszeldine, R. N. Walaschewiski, E. G.* J. Chem. Soc., 1953, p. 3607.
10. *Hauptschein, M., Bigelow, L. A.* J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1428.
11. *Pierce, O. R., Mc Bee, E. T., Judo, G. T.* J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 474.
12. Brev. amer. 2 900 423/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 9762 *h*.
13. Brev. amer, 2 926 203/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 15244 *a*.
14. *Hals, L. J.* J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4054.
15. Brev. amer. 2 668 864/1954.
16. *Haszeldine, R. N.* J. Chem. Soc., 1952, p. 4259.
17. *Lazerte, J. O., Hals, L. J.* J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 4525.
18. Brev. amer. 2 842 603/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 6113 *e*.
19. *Miller, W. T., Fainberg, A. H.* J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 4164.
20. Brev. amer. 2 664 449/1953.
21. *Miller, W. T., Ehrenfeld, R. L. Phelan, I. M., Prober, M., Reed, S. K.* Ind. Eng. Chem., **39**, 1947, p. 401.

5. FLUOROPRENUL

Fluoroprenul (2-fluor-butadiena) este analogul fluorurat al cloroprenului. Se prepară ca şi cloroprenul, prin adiţia acidului fluorhidric la vinil-acetilenă, în prezenţa catalizatorilor [1—4]:

$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + HF \xrightarrow{50-100^\circ C} H_2C{=}CH{-}CF{=}CH_2$$

Conversia este de 40%, cu un randament de 50—70%. Se formează şi produsul de diadiţie, $CH_2 = CH - CF_2 - CH_3$.

Drept catalizator se foloseşte oxidul mercuric depus pe cărbune; raportul vinil-acetilenă: acid fluorhidric este de aproximativ 1,5:1. La 50°C, prezenţa oxigenului (4—6%) măreşte randamentul la 75% [5].

O altă variantă foloseşte drept catalizator suspensia de oxid de mercur în petrol [6]. Scăderea activităţii catalitice după 20—30 h se datoreşte reducerii oxidului mercuric la mercur metalic [7], înlocuirea periodică a unei părţi din catalizator prelungindu-i viaţa la 250—400 h.

Drept catalizator de adiţie poate servi şi fluorura de bor [8].

Constante fizice. Fluoroprenul este un gaz incolor şi are următoarele constante fizice:

masa moleculară	72,04
temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	11,5—12
densitatea d_4^4 g/cm³	0,843
indicele de refracţie, n_D^4	1,400.

BIBLIOGRAFIE

1. *Mochel, W. E., Salisbury, L. F., Barney, A. L., Coffman, D., Mighton, C. J.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 2285.
2. Brev. amer. 2 437 148/1948.
3. Brev. amer. 2 451 612/1948.
4. Brev. amer. 2 519 199/1950.
5. *Dolgopolski, I. M., Dobromilskaia, I. M., Bizov, B. A.* J. Prikl. Him. **31**, 1958, p. 1534.
6. *Dolgopolski, I. M., Dobromilskaia, I. M., Bizov, B. A.* J. Prikl. Him. **31**, 1958, p. 1716.
7. *Dolgopolski, I. M., Dobromilskaia, I. M., Bizov, B. A.* J. Prikl. Him., **32**, 1959, p. 194.
8. Brev. amer. 2 762 849/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10556.

6. HEXAFLUOR-BUTADIENĂ

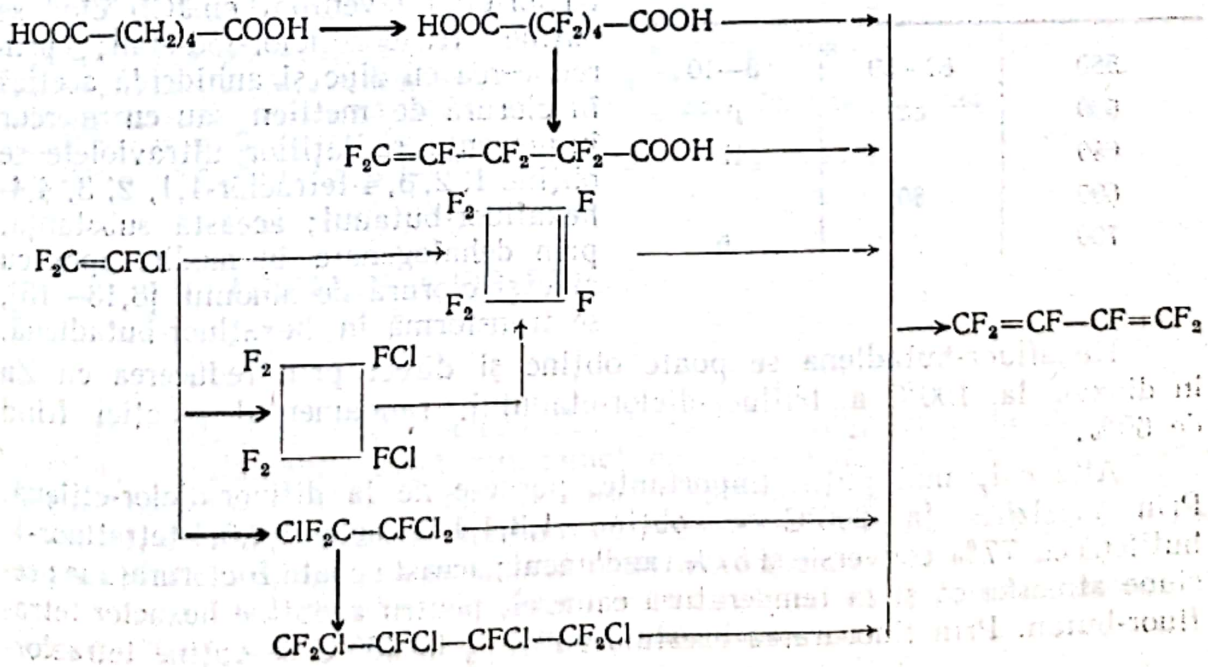
a. Generalităţi

Hexafluor-butadiena este un monomer potenţial, asemănător hexafluor-propilenei.

Prin polimerizarea hexafluor-butadienei se obţin elastomeri cu proprietăţi valoroase, în special rezistenţă termică mare [1]. Hexafluor-butadiena se utilizează şi pentru obţinerea copolimerilor cu clorură de vinil sau vinilideu [2], cu 2, 2, 2-trifluor-etil-vinil-eter [3] sau cu eteri alchil-vinilici [4].

b. Posibilităţi de obţinere

Hexafluor-butadiena se poate obţine plecînd de la două materii prime, acidul adipic sau trifluor-clor-etilena conform schemei:



Prin electroliza acidului adipic în soluție de acid fluorhidric anhidru, la —30°C, se obține acidul perfluor-adipic, sub formă de fluorură acidă.

După evaporarea acidului fluorhidric, fluorura acidă corespunzătoare se poate transforma direct în perfluor-butadienă, prin trecerea la 380°C peste catalizatori, oxizi sau săruri ale metalelor din grupa I sau a II-a [5]. O altă cale este hidroliza fluorurii acide la sare de sodiu, care se poate transforma în dienă prin piroliză în vid la 10^{-2} mm Hg și 450°C. Se formează circa 30% dienă și 20% acid perfluorurat γ—δ nesaturat, care se transformă la rîndul său prin decarboxilare și dehidrofluorurare în dienă cu un randament de aproximativ 60% [6—8].

Hexafluor-butadiena se poate obține și pornind de la acidul hexafluor-3,-4-diclor-adipic cu un randament de 71%.

Trifluor-clor-etilena se poate transforma în hexafluor-butadienă prin intermediul perfluor-ciclobutilenei. Aceasta se obține fie prin dimerizarea termică sub presiune, la 200°C, a trifluor-clor-etilenei, urmată de declorurare cu zinc [9], fie prin piroliza la 500—600°C a trifluor-clor-etilenei în reactoare de nichel; se obține o conversie de 23% [10].

Tabela II.6

Influența temperaturii asupra pirolizei perfluor-ciclobutilenei

Temperatura °C	Compoziția amestecului la echilibru, %	
	Perfluor-butilenă	Hexafluor-butadienă
580	80—89	8—10
600	82	10
650		12
690	80	
700		6

Prin piroliza perfluor-ciclobutilenei la 650—700°C pe cărbune activ [11] se obține hexafluor-butadiena. În tabela II.6 este indicată influența temperaturii asupra echilibrului reacției. Conversia maximă care poate fi atinsă este de 12%.

Altă cale o constituie clorurarea trifluor-clor-etilenei [12] la trifluor-triclor-etan (eventual cu JCl) cînd se obține trifluor-diclor-iod-etan; prin reducerea cu zinc și anhidridă acetică în clorură de metilen sau cu mercur în prezența radiațiilor ultraviolete se obține 1, 2, 3, 4-tetraclor-1,1, 2, 3, 4,4-hexafluor-butanul; această substanță, prin dehalogenare în mediu apos cu zinc și clorură de amoniu [8,13—15], se transformă în hexafluor-butadienă.

Hexafluor-butadiena se poate obține și direct prin reducerea cu Zn în dioxan la 100°C a trifluor-diclor-etanului, randamentul reacției fiind de 60%.

Alte căi, mai puțin importante, pornesc de la difluor-diclor-etilenă. Prin încălzire la 200°C se obține 1,3,4,4-tetraclor-1,2,3,4-tetrafluor-1-butilenă cu 77% conversie și 87% randament; aceasta poate fi clorurată la presiune atmosferică și la temperatura camerei, pentru a obține hexaclor-tetrafluor-butan. Prin fluorurarea acestuia cu SbF_3 la 250°C se obține tetraclor-

hexafluor-butan cu un randament de 87% [16], transformat în hexafluor-butadienă după cum s-a arătat înainte:

$$FClC{=}CFCl \longrightarrow FCl_2C{-}CFCl{-}CF{=}CFCl \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{Cl_2} Cl_2FC{-}CFCl{-}CFCl{-}CFCl_2 \xrightarrow[HF]{SbF_3} F_2ClC{-}CFCl{-}CFCl{-}CF_2Cl$$

Acelaşi intermediar se obţine plecînd de la tetraclor-butadienă prin fluorurare cu F_3Cl.

Purificarea hexafluor-butadienei se realizează prin distilare, după ce în prealabil a fost uscată pe pentoxid de fosfor.

Constantele fizice ale hexafluor-butadienei sînt următoarele:

masa moleculară	162,04
temperatura de topire, °C	—61
temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	+ 6,6
densitatea la 20°C, g/cm³	1,602
indicele de refracţie la —20°C	1,298

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2 777 004/1953.
2. Brev. amer. 2 915 510/1953.
3. Brev. franc. 1 154 589/1956.
4. Brev. amer. 2 834 766/1955.
5. Brev. germ. 1 106 312/1959; Chem. Abstr., 56, 1962, p. 5839 *a*.
6. *Haszeldine, R. N.* J. Chem. Soc., 1954, p. 4026.
7. Brev. amer. 2 833 831/1958; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 15564 *a*.
8. *Haszeldine, R. N.* J. Chem. Soc., 1955, p. 4302.
9. *Lacker, J. R., Tompkin, I. W., Park, J. D.* J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 1693.
10. Brev. amer. 2 733 277/1956; Chem. Abstr., 50, 1956 p. 15574 *h*.
11. *Haszeldine, R. N., Obsborne, J. E.* J. Chem. Soc., 1955, p. 3880.
12. Brev. amer. 2 894 042/1959; Chem. Abstr., 54, 1960 ,p. 17265 *h*.
13. Haszeldine, *R. N.* J. Chem. Soc., 1952, p. 4423.
14. *Henne, A. L., Postelneck, W.* J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 2334.
15. Brev. amer. 2 668 182/1954.
16. Brev. amer. 2 996/1958; Chem. Abstr., 56, 1962, p. 1344 *g*.

7. TRIFLUOR-CLOR ETILENĂ

a. Generalităţi

Polimerizarea trifluor-clor-etilenei, $CClF = CF_2$, duce la un polimer incolor, neinflamabil, inert din punct de vedere chimic, cu proprietăţi foarte asemănătoare cu cele ale politetrafluor-etilenei, sau, la uleiuri şi ceruri, cu temperaturi de fierbere de 100—200°C, folosite ca lichide inerte sau ca plastifianţi pentru polimerul înalt molecular.

Copolimerul cu 50—70% fluorură de viniliden cu stabilitate chimică şi termică mare are utilizări în tehnica rachetelor.

Utilizările acestor polimeri sînt în prezent limitate la scopuri tehnice din cauza preţului ridicat.

Fabricarea trifluor-clor-etilenei se bazează pe hexaclor-etan şi acid fluorhidric (v. tetrafluor-etilena). Hexaclor-etanul este un subprodus care provine de la fabricarea clor-metanilor. Se obţine relativ uşor, prin reducerea tetraclorurii de carbon cu aluminiu, prin clorurarea exhaustivă în fază de vapori, la 300—350°C a etilenei, cu randamente de 90%, sau la temperaturi mai joase a etilenei.

b. Posibilităţi de obţinere

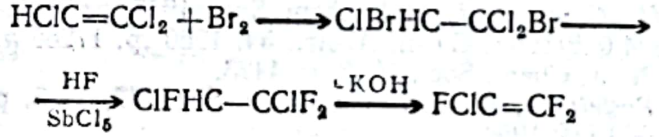
Obţinerea trifluor-clor-etilenei este posibilă prin mai multe reacţii. Dehidroclorurarea termică a 1,1,2-trifluor—2,2-diclor-etanului:

$$F_2HC—CFCl_2 \longrightarrow F_2C=CFCl+HCl$$

se realizează la 560—574°C [1], iar cea catalitică (pe cupru) la 500—750°C, cu timpi de contact pînă la 60 s [2].

Din 1,1,2-trifluor—1,2,2-triclor-etan, clorul poate fi îndepărtat prin tratare cu hidrogen la 470—550°C în prezenţă de catalizatori de cupru, cobalt sau platină, cu randamente de 70—90% [3, 4] sau cu pulbere de zinc, în mediu de metanol absolut, la fierbere.

Printr-o succesiune de reacţii, triclor-etilena, produs comercial de mare tonaj, poate fi transformată în trifluor-clor-etilenă: este necesară în prealabil bromurarea triclor-etilenei la 80—100°C, urmată de fluorurarea dibrom-triclor-etanului la 80—100°C şi 5 at, în prezenţa pentaclorurii de stibiu:



$$HClC=CCl_2+Br_2 \longrightarrow ClBrHC—CCl_2Br \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[SbCl_5]{HF} ClFHC—CClF_2 \xrightarrow{KOH} FClC=CF_2$$

Se obţine trifluor-diclor-etanul, care se dehidroclorurează la 25—30°C cu KOH [4] la trifluor-etilenă.

Trifluor-clor-etilena se mai formează în numeroase reacţii, fără importanţă industrială [5].

Piroliza acidului trifluor-diclor-propionic duce la trifluor-clor-etilenă cu un randament de 83% [6].

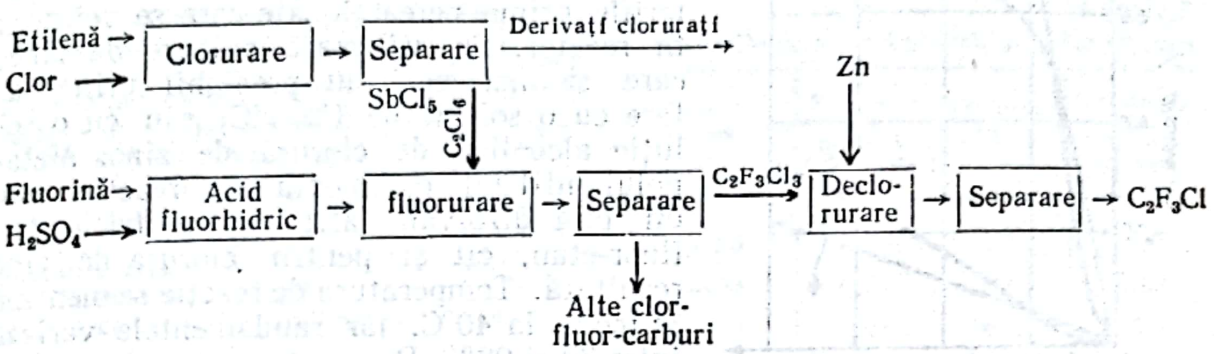
$$FCl_2C—CF_2—COOH \longrightarrow FClC=CF_2+HCl+CO_2$$

Prin descompunerea unor clor-fluor-carburi, de exemplu 1,2-diclor-perfluor-ciclobutanului se obţine de asemenea trifluor-clor-etilenă [7].

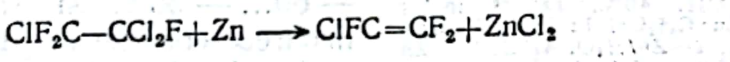
Metode preparative de laborator. Metode de sinteză a trifluor-clor-etilenei prin declorurarea trifluor-triclor-etanului cu zinc decurge în condiţii satisfăcătoare şi poate fi aplicată şi ca metodă preparativă de laborator.

c. Tehnologie

Trifluor-clor-etilena se obţine conform schemei:

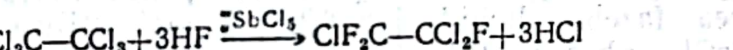


Sinteza se realizează pe scară industrială prin declorurarea triclor-trifluor-etanului cu zinc metalic în soluţie alcoolică:



$$ClF_2C—CCl_2F + Zn \longrightarrow ClFC=CF_2 + ZnCl_2$$

Triclor-trifluor-etanul, cunoscut sub denumirea comercială de Freon 113, se obţine la rîndul lui prin fluorurarea catalitică a hexaclor-etanului cu acid fluorhidric în prezenţa pentaclorurii de stibiu:

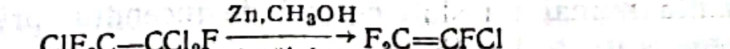


$$Cl_3C—CCl_3 + 3HF \xrightarrow{SbCl_5} ClF_2C—CCl_2F + 3HCl$$

Caracteristica principală a reacţiei de transformare a hexaclor-etanului în trifluor-triclor-etan o constituie efectuarea sintezei la temperaturi înalte, în medie la 150°C, şi utilizarea unor cantităţi mai mari de pentaclorură de stibiu, care este totodată un dizolvant bun pentru hexaclor-etan.

Produsul de reacţie se condensează fracţionat; fracţiunile care conţin derivaţii mono- şi difluoruraţi se recirculă în reactor, pentru evitarea fluorurării excesive, ca urmare a scăderii concentraţiei în clor-derivaţi. Trifluor-clor-etilena constituie fracţiunea culeasă separat între 50 şi 80°C.

Trifluor-clor-etilena se mai obţine prin scindarea clorului din 1,1,2-trifluor-1,2,2-triclor-etan:



$$ClF_2C—CCl_2F \xrightarrow[\text{încălzire}]{Zn, CH_3OH} F_2C=CFCl$$

În fig. II.4 este reprezentată desfăşurarea reacţiei în prezenţa diferiţilor agenţi de declorurare. Conversia maximă în timpul cel mai scurt se obţine cu zinc în suspensie apoasă conţinînd 0,5% sulfat de lauril-tetraetilen-glicol-eter [8].

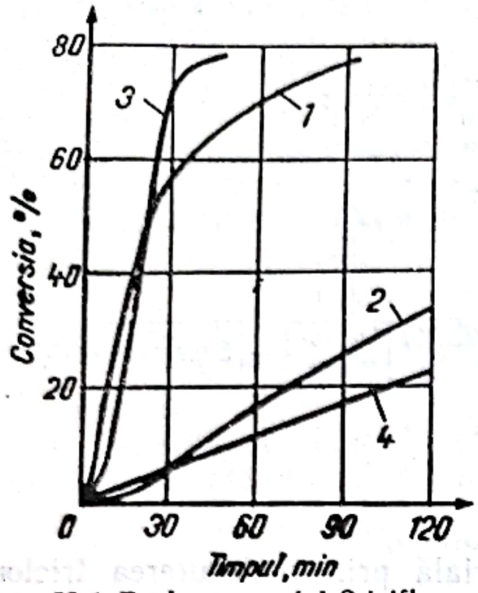


Fig. II.4. Declorurarea 1,1,2-trifluor-1,2,2-triclor-etanului:

1 — Zn/CH_3OH, 40°C, raport molar Freon 113 : Zn : CH_3OH 1 : 1 : 4, Zn activat cu $ZnCl_2$; *2* — Zn/H_2O, 41°C; *3* — Zn în apă cu 0,5% sulfat de lauril-tetraetilen-glicol-eter; *4* — amalgam de sodiu în apă, 43°C.

Industrial, reacţia se efectuează într-un reactor sub agitare eficace prevăzut cu coloană cu condensator cu reflux, destinat separării trifluor-clor-etilenei gazoase de materiile prime nereacţionate care se reîntorc în reactor. Se utilizează pulbere de zinc, care se activează în prealabil prin tratare cu o soluţie de 1% HCl sau cu o soluţie alcoolică de clorură de zinc. Metanolul utilizat ca mediu de reacţie, este un bun dizolvant atît pentru triclor-trifluor-etan, cît şi pentru clorura de zinc rezultată. Temperatura de reacţie se menţine în medie la 40°C, iar randamentele variază între 70 şi 98%. Procesul se controlează prin refluxul metanolului [9—14]. Se lucrează de obicei la 4 at, la circa 10 at formîndu-se etilena. Monomerul brut se condensează la —60... —50°C şi se supune purificării, deoarece conţine drept impurităţi $F_3Cl_3C_2$, metanol şi olefine. Purificările se efectuează în atmosferă inertă.

Separarea de $F_3Cl_3C_2$ se realizează prin distilare fracţionată la circa 5 at [15] urmată de reţinerea metanolului cu P_2O_5 [16, 17] sau cu H_2SO_4, fie prin barbotarea vaporilor, fie prin amestecarea fazelor lichide [18, 19]; se poate utiliza şi un filtru de presiune cu $CaCl_2$ anhidră [15]. Se consideră contraindicată tratarea cu gel de silice.

Produsul tehnic se depozitează lichefiat la temperatura camerei în tuburi de oţel, polimerizarea lui fiind inhibată printr-un adaos de 0,5% Terpen B, amine terţiare sau mercaptani şi micşorarea conţinutului în oxigen la aproximativ 50 p.p.m. Oxigenul se poate îndepărta prin spălarea gazului cu o soluţie apoasă conţinînd 4,8% hidrosulfit de sodiu, 14,2% hidroxid de sodiu şi 0,1% sare de argint.

Înainte de polimerizare, dezinhibarea se realizează prin distilare urmată eventual de o nouă tratare cu acid sulfuric.

Trifluor-clor-etilena este un gaz asfixiant, slab toxic. Nu se cunosc intoxicaţii cronice.

Prezintă numai un slab pericol de incendiu, prin expunere la flacără sau la temperatură înaltă.

Expunerea prelungită la aer care să conducă la un conţinut în oxigen de peste 100 p.p.m. este primejdioasă. Pe măsură ce se oxidează, monomerul devine mai toxic, conţinînd HF, COF_2, $F_2ClC—COCl$, ca şi peroxizi polimeri mai ales în prezenţa umezelii atmosferice [20—22]. Din această cauză se polimerizează imediat după purificare.

d. Constante fizice

Principalele constante fizice sînt următoarele:

masa moleculară.	116,48
temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	— 28,36±0,05
temperatura de topire, °C	— 158,16±0,05
căldura de topire, kcal/mol	1 327,1± 1,3
căldura de vaporizare, cal/mol	4 965
indicele de refracţie n_D^{20}	1,396
densitatea d_4^{20}, g/cm³	0,934
temperatura critică, °C	105,8
presiunea critică, at	40,1
densitatea critică, g/cm³	0,55
căldura de formare, kcal/mol	114

Presiunile de vapori sînt date în tabela II.7.

Tabela II.7

Presiunile de vapori ale trifluor-clor-etilenei

Temperatura °C	Presiunea de vapori kg/cm²	Temperatura °C	Presiunea de vapori kg/cm²
—80	0,05	20	5,55
—60	0,20	40	9,55
—40	0,61	60	15,1
—20	1,40	80	22,9
0	2,92	100	32,2

e. Metode de analiză

Materiile prime şi produsul de reacţie se analizează prin metode cromatografice.

Dozarea în aer se efectuează prin adsorbţie pe gel de silice, desorbţie cu aer şi cracare la temperatură înaltă, determinîndu-se halogenii formaţi [23]. Puritatea se controlează şi prin spectrul în infraroşu.

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2 566 807/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 2562.
2. Brev. englez 823 998/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 9761*j*.
3. Brev. amer. 2 854 873/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p, 10035 *h*.
4. *Hudlicky, M.* Chemie organischen Fluorverbindungen, Berlin, VEB Verlag der Wissenschaften, 1960, p. 231.
5. *Griffin, C. E., Haszeldine, R. N.* J. Chem. Soc., 1960, p, 1938.
6. *Haszeldine, R. N.* J. Chem. Soc., 1955, p. 4291.
7. Brev. amer. 2 615 926/1952.
8. *Vahala, J., Sponar, J., Malek, J., Hendrychova, J.* Chem. průmysl, **14/39**, 1964, p. 634.
9. *Booth, H. S., Burchfield, P. E., Bixby, E. M., Mc Kelvey, J. B.* J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1933, p. 2231.
10. *Locke, E G., Brode, W. R., Henne, A.* J, Amer. Chem, Soc., **56**. 1934, p. 1726.
11. *Miller, W. T., Dittman, A. L., Ehrenfeld, R. L., Prober, M.* Ind. Eng. Chem., **39**. 1947 p. 333.
12. *Belmore, E. A., Ewatt, W. A., Wojczik, B. H.* Ind. Eng. Chem., **39**, 1947, p. 338.
13. Brev. amer. 2 653 121/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 2166.
14. Brev. amer. 2 684 959/1954; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 13270.
15. Brev. germ. 959 972/1956; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 11222 *g*.
16. Brev. amer. 2 579 437/1951; Chem. Abstr., **46**, 1959, p.3327.
17. Brev. amer. 2 590 433/1949.

Scanned with OKEN Scanner

18. Brev. amer. 2 909 571/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 7558 *d*.
19. Brev. germ. 1 040 241/1958; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 20332 *h*.
20. *Ambros, D.*, Chem. průmysl., **11**, 1960, p. 60.
21. *Kopečny, J., Ambros, D*, Chem. průmysl., **11**, 1961, p. 366.
22. *Kohanov, M. M.* Ghighiena Truda i profesionalnîe Zabolevanie, **2**, nr. 6. 1958, p. 25.
23. *Peterson, J. E., Hoyle, H. R;. Schneider, E. J.* Amer. Ind. Hyg. Assoc Quarterly, **17**, 1956, p. 429.

8. CLORURA DE VINIL

a. Generalităţi

Clorura de vinil a început să fie industrializată în vederea obţinerii de polimeri şi copolimeri prin anul 1930. Utilizarea cea mai importantă este în domeniul materialelor plastice. Homopolimerii cum şi copolimerii cu acetat de vinil, clorură de viniliden, esteri arilici şi maleici, stiren etc. au diferite şi multiple posibilităţi de aplicaţie. Aceasta se datoreşte faptului că proprietăţile lor pot fi variate în limite foarte largi, atît prin modificarea condiţiilor de polimerizare, cît şi datorită posibilităţii deosebit de mari de plastifiere internă şi externă sau prin aliere cu alţi polimeri. Cantităţi reduse de clorură de vinil se folosesc la obţinerea triclor-etanului, intermediar în sinteza clorurii de viniliden.

În condiţii excepţionale de obţinere a clorurii de vinil la un preţ foarte mic este posibilă utilizarea ei ca intermediar organic în sinteza unor dizolvanţi cloruraţi [1].

Importanţa pe care o ocupă polimerii clorurii de vinil rezultă din tabela II.8 în care se dă evoluţia procentuală a acestor polimeri, faţă de totalul de materiale plastice.

Tabela II.8

Producţia de policlorură de vinil din totalul producţiei de materiale plastice în cîteva ţări producătoare, %

Ţara producătoare	1950	1955	1960	1963	1964	1965	1970
Mondial	—	—	23,0	—	—	16	15,5
S.U.A.	17,0	18,0	19,0	—	—	19,6	22,0
Anglia	7,6	15,8	19,2	19,2	—	27,4	—
Franţa	13,0	33,0	36,3	33,8	—	45,0	—
R.F.G.	10,0	19,7	17,6	19,8	20,5	—	—
Italia	9,0	34,0	44,0	40,0	41,1	—	—
Japonia	5,5	20,3	43,7	—	—	37,0	—

Producția de monomer, fiind de obicei legată de polimer în cadrul aceluiași complex industrial, nu este exprimată ca atare; ea poate fi dedusă cu o aproximație suficient de bună din producția polimerilor și a copolimerilor respectivi. Evoluția producției în diferite țări, în mii tone, este dată în tabela II.9.

Tabela II.9

Producția de policlorură de vinil în cîteva țări producătoare în comparație cu producția totală de materiale plastice, mii tone

Tara prioducătoare		1950	1955	1960	1963	1964	Estimată 1965	Estimată 1970
S.U.A.	Materiale plastice	1 034	1 761	2 885	3 920	—	4 300	6 100
	PVC	176	318	546	—	720[1])	840[2])	1 350[3])
Anglia	Materiale plastice	158	317	562	791	—	800	1 100
	PVC	12	50	108[4])	151[5])	177[6])	220	—
Franța	Materiale plastice	27	96	305	508	—	550	800
	PVC	5	32	111	172	207	250	—
R.F.G.	Materiale plastice	98	395	982	1 380	1 660	1 500	2 000
	PVC	10	78	173	273	340	—	—
Italia	Materiale plastice	23	100	297	630	—	600	1 000
	PVC	2	34	130	250	290	—	—
Japonia	Materiale plastice	18	158	590	1 060	—	1 400	2 400
	PVC	1	32	258	—	437	520	720
U.R.S.S.	Materiale plastice	38	175	332	590	—	950	3 500
	PVC	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Total vinilice: 1 520
[2]) Total vinilice: 1 740
[3]) Total vinilice: 2 650
[4]) Total vinilice: 231
[5]) Total vinilice: 324
[6]) Total vinilice: 380

Molecula de clorură de vinil este constituită dintr-un rest hidrocarbonat și din clor. În producția industială a clorurii de vinil, scheletul hidrocarbonat provine din etilenă sau din acetilenă. Clorul este introdus ca atare sau prin intermediul acidului clorhidric.

Inițial, obținerea clorurii de vinil a fost legată de producerea acetilenei preparată din carbid, al cărui cost era strict determinat de costul energiei electrice.

Procedee noi de sinteză pornind de la metan, alte gaze naturale sau fracțiuni petroliere lichide, au permis obținerea acetilenei, uneori concomitent cu etilena, cu un consum mai mic de energie electrică, în funcție de procedeul ales.

Obținerea acetilenei prin aceste procedee este descrisă pe larg și analizată în literatura de specialitate [3].

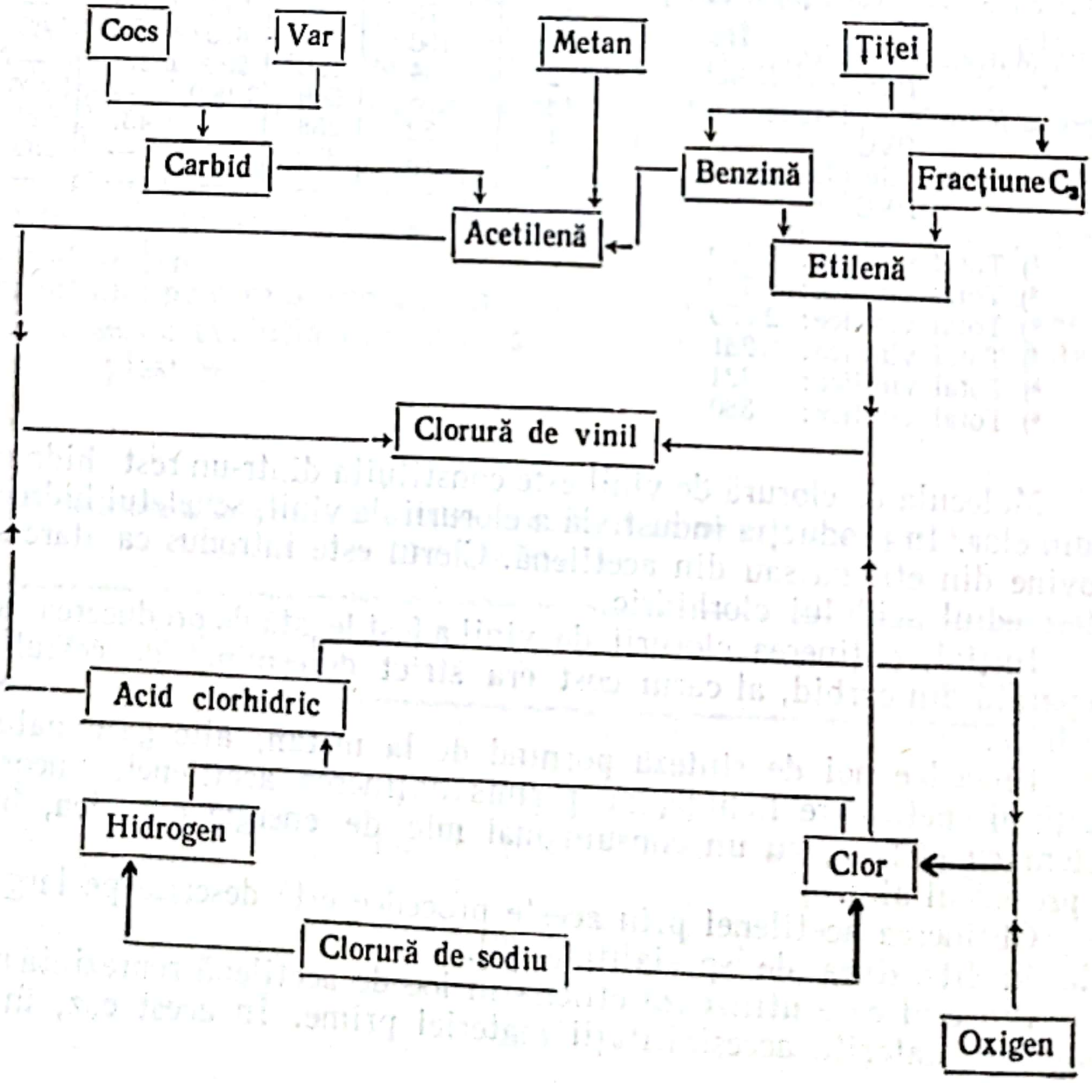
Procesul care utilizează etilena în loc de acetilenă reprezintă un progres economic, datorită accesibilității materiei prime. În acest caz, în afară de

gaze de rafinărie (în special propan), se poate recurge la folosirea benzinei ca sursă de etilenă, astfel încît producţia clorurii de vinil poate fi întreprinsă oriunde este disponibilă benzina, adică practic unde se poate rafina ţiţei.

Clorul necesar fabricaţiei este asigurat prin instalaţiile de electroliză a clorurii de sodiu. El poate fi însă şi un produs provenit de la recuperarea acidului clorhidric rezidual rezultat de la clorurări organice (în producţia de clor-parafine, clor-metani, izocianaţi etc.). În acest scop, în ultimul timp, procedeul Deacon sau variante ale acestuia se aplică pe scară largă.

Acidul clorhidric, necesar pentru adiţia la acetilenă, se obţine prin sinteză directă din elemente. Utilizarea acidului rezidual, mult timp cercetată, nu a dat rezultate şi ca atare nu a putut fi aplicată din cauza dificultăţilor de îndepărtare a impurităţilor organice conţinute în acesta. De aceea, dacă se impune utilizarea acidului clorhidric rezidual, tendinţa este de a se izola întîi clorul printr-un procedeu oxidativ şi de a resintetiza apoi acidul clorhidric.

Baza de materii prime şi principalii intermediari folosiţi în producţia industrială de clorură de vinil este următoarea:



Fabricarea clorurii de vinil prezintă unul dintre cele mai înalte ritmuri de creştere din industria chimică şi a demonstrat o remarcabilă capacitate de a se adapta la schimbările economice şi la perfecţionările tehnice.

b. Posibilităţi de obţinere

Datorită interesului pe care-l prezintă clorura de vinil s-au descris numeroase reacţii de sinteză dintre care multe însă nu mai au o valoare strict ştiinţifică. În cele ce urmează vor fi indicate principalele căi de obţinere, aplicate industrial sau cu perspective de dezvoltare.

Prin clorurarea etanului la temperatura de 450—600°C, în prezenţa vaporilor de apă ca diluant [4], se formează un amestec de clorură de vinil şi clorură de viniliden:

$$H_3C{-}CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow{450-600^\circ C} H_2C{=}CHCl + H_2C{=}CCl_2$$

Consumul mare de clor şi caracterul neselectiv al reacţiei, ducînd la un amestec complex, greu de separat, a făcut ca această reacţie să nu se poată aplica.

La substituţia unui atom de hidrogen al etilenei cu clor se formează clorura de vinil:

$$H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow H_2C{=}CHCl + HCl$$

În absenţa catalizatorilor, reacţia are loc de la temperaturi de peste 500°C. Prezenţa iniţiatorilor radic alici-oxigen, tetraetil-plumb [5]—coboară sensibil temperatura de reacţie.

De exemplu, la temperatura de 330°C în prezenţă de 0,5% O_2 se obţine un randament în clorură de vinil de 93%. Creşterea concentraţiei în oxigen are ca urmare scăderea conversiei [5, 6[.

Pentru a împiedica formarea de cărbune rezultat din reacţii secundare de degradare totală se adaugă H_2S, H_2Se sau H_2Te [7]. Această reacţie constituie o rezervă potenţială de aplicare în viitor.

În loc de clor se poate folosi un amestec echimolecular de acid clorhidric şi oxigen în prezenţă de catalizatori tip Deacon [8] sau un amestec de oxigen şi diclor-etan [9]:

$$H_2C{=}CH_2 + HCl + {}^1/_2O_2 \xrightarrow[(CuO)]{375-425^\circ C} H_2O + H_2C{=}CHC$$

$$H_2C{=}CH_2 + \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{360^\circ C} H_2O + 2H_2C{=}CHCl$$

Prima dintre cele două reacţii stă la baza unui important procedeu, în curs de extindere industrială.

Prin adiţia de acid clorhidric la acetilenă se obţine clorură de vinil:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CHCl; \quad \Delta H = -22{,}818 \text{ kcal/mol.}$$

Se poate lucra în fază lichidă sau gazoasă, în ambele cazuri folosindu-se catalizatori.

În fază lichidă se introduce un curent de acetilenă într-o soluţie de acid clorhidric, în care s-a dizolvat catalizatorul, de obicei CuCl sau $HgCl_2$ sau amestecul acestora; temperatura optimă de reacţie este cuprinsă între 60 şi 95°C [10]. Pentru a executa reacţia în fază gazoasă se lucrează cu reactanţi perfect uscaţi, în prezenţa $HgCl_2$ depusă pe cărbune activ, la temperaturi cuprinse între 100 şi 250°C.

Deşi este în curs de înlocuire cu alte procedee, mai economice, obţinerea clorurii de vinil din acetilenă are încă ponderea cea mai mare printre procedeele industriale.

O serie de derivaţi cloruraţi pot servi drept materii prime pentru sinteza clorurii de vinil.

La trecerea unui amestec de vapori de clorură de etil şi oxigen peste oxid de cupru la 300—350°C se formează clorură de vinil; reacţia are loc, probabil, în două trepte [11], prin intermediul etilenei:

$$H_3C—CH_2Cl \longrightarrow H_2C=CH_2+HCl$$

$$H_2C=CH_2+HCl+O_2 \longrightarrow H_2O+H_2C=CHCl$$

Clorura de vinil se formează prin dehidroclorurarea 1,1-sau 1-2-diclor-etanului:

$$ClH_2C—CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} H_2C=CH—Cl$$

$$H_2C—CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} H_2C=CH—Cl$$

Pe lîngă faptul că a constituit prima sinteză a clorurii de vinil (Regnault, 1835) prin acest procedeu se obţine în prezent circa 40% din producţia mondială de clorură de vinil. El comportă două faze:

— obţinerea 1,2-diclor-etanului prin clorurarea etilenei:

$$H_2C=CH_2+Cl_2 \longrightarrow H_2CCl—CH_2Cl; \quad \Delta H=-48 \text{ kcal/mol};$$

— dehidroclorurarea 1,2-diclor-etanului:

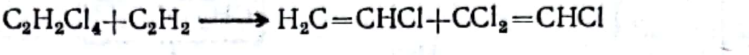
$$H_2CCl—CH_2Cl \longrightarrow H_2C=CHCl+HCl; \quad \Delta H=16{,}2 \text{ kcal/mol}.$$

Prima fază a acestui procedeu este descrisă la diclor-etan (v. acolo). Dehidroclorurarea se poate realiza în fază lichidă, cu agenţi alcalini sau în fază de vapori, pirolitic la 450—600°C, sau catalitic.

Este posibilă obţinerea clorurii de vinil prin dehalogenarea 1,1,2-triclor-etanului la încălzire în prezenţă de Zn, Fe sau Al sub presiune, cum şi în prezenţa apei [12]:

$$HCl_2C—CH_2Cl+Zn \xrightarrow{100-120°C} ZnCl_2+H_2C=CHCl$$

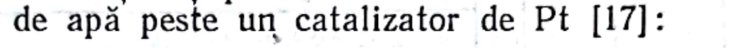
Tetraclor-etanul și acetilena dau de asemenea clorură de vinil la 250°C pe cărbune activ [13, 14], eventual sub presiune [15]; se formează și policlor-etilene:



$$C_2H_2Cl_4 + C_2H_2 \longrightarrow H_2C{=}CHCl + CCl_2{=}CHCl$$

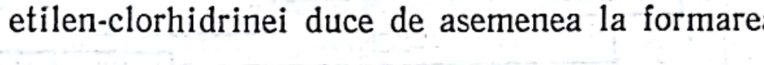
Cantități mici de clorură de vinil se formează prin descompunerea termică, la 450—525°C, a cloroformului [16].

Clorura de vinil se obține și prin trecerea unui amestec de diclor-etilenă, hidrogen și vapori de apă peste un catalizator de Pt [17]:



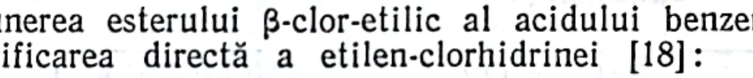
$$C_2H_2Cl_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl$$

Deshidratarea etilen-clorhidrinei duce de asemenea la formarea clorurii de vinil, direct,



$$CH_2Cl{-}CH_2OH \longrightarrow H_2C{=}CHCl + H_2O$$

sau prin descompunerea esterului β-clor-etilic al acidului benzen-sulfonic, obținut prin esterificarea directă a etilen-clorhidrinei [18]:



$$C_6H_5{-}SO_2O{-}CH_2{-}CH_2Cl \xrightarrow{\sim 285-290°C} C_6H_5{-}SO_2OH + CH_2{=}CH{-}Cl$$

c. Tehnologie

Fabricarea clorurii de vinil cuprinde de obicei într-un singur complex industrial următoarele faze:

— obținerea materiei prime la gradul de puritate impus de procedeul ales;

— sinteza clorurii de vinil;

— separarea și purificarea clorurii de vinil, urmată în general și de polimerizare.

Obținerea unor materii prime și purificarea lor este descrisă la etilenă, diclor-etan (v. acolo).

În cele ce urmează se prezintă principalele procese de sinteză a clorurii de vinil și anume:

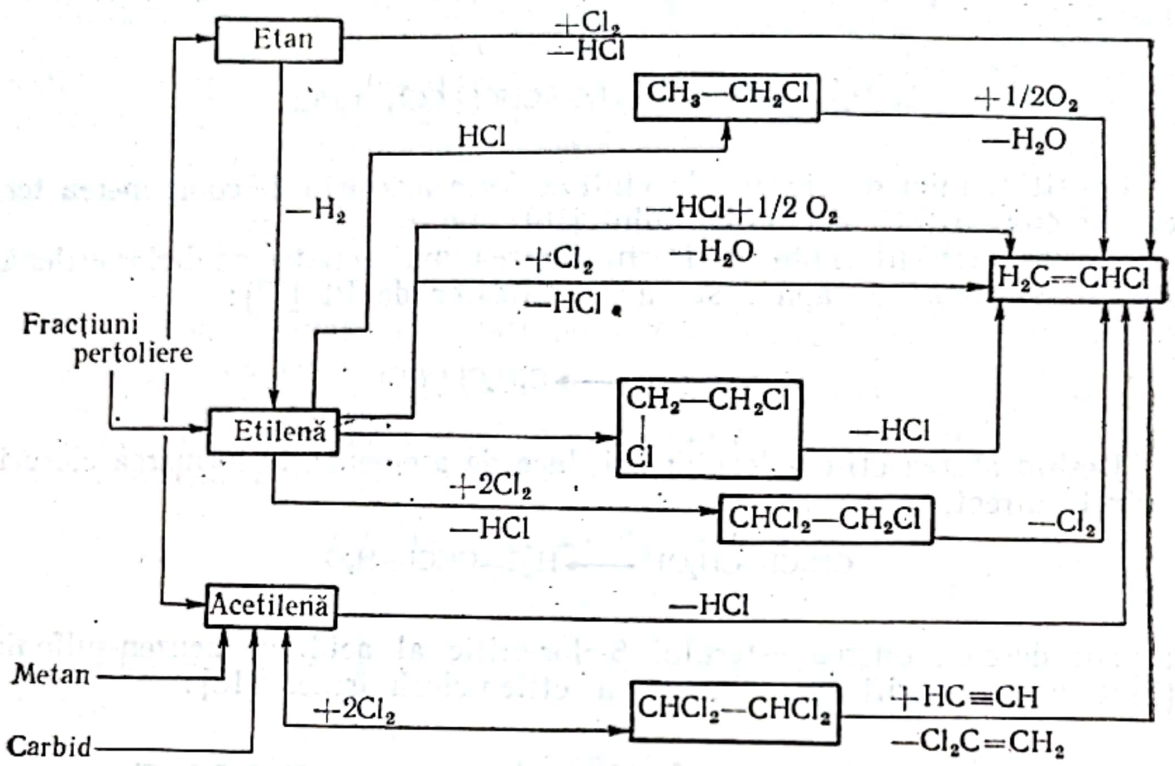
— dehidroclorurarea diclor-etanului în fază lichidă și gazoasă;

— adiția acidului clorhidric la acetilenă în fază lichidă și gazoasă;

— obținerea clorurii de vinil din amestec diluat acetilenă-etilenă;

— clorurarea etanului și a etilenei prin substituție.

Schema reacţiilor de obţinere a clorurii de vinil este următoarea:



1) **Dehidroclorurarea diclor-etanului.** Această operaţie poate fi realizată în fază lichidă sau în fază gazoasă.

Dehidroclorurarea diclor-etanului în fază lichidă. În această variantă, diclor-etanul se introduce în reactor peste o soluţie apoasă sau alcoolică pînă la 50% NaOH, la temperatura de 50—80°C [19], eventual în prezenţa fenolaţilor alcalini. În condiţii bune de lucru se pot obţine randamente de circa 95%.

Deoarece diclor-etanul nu este miscibil cu soluţia apoasă de hidroxid, se preferă efectuarea reacţiei într-un dizolvant comun, alcool metilic sau etilic. Un exces de alcool faţă de cantitatea minimă necesară solubilizării reciproce accelerează reacţia; dacă alcoolul este în cantitate insuficientă, reacţia aproape încetează. Pentru desfăşurarea în bune condiţii este necesar de asemenea un exces de alcalii faţă de cel teoretic necesar.

Reacţia este însoţită de unele procese secundare:

— dehidroclorurarea clorurii de vinil pînă la acetilenă:

$$H_2C{=}CHCl \xrightarrow{NaOH} HC{\equiv}CH + HCl$$

— formarea acetaldehidei (prin reacţia metanolului cu acetilenă şi hidroliză ulterioară):

$$HC{\equiv}CH + HOCH_3 \longrightarrow H_2C{=}CHOCH_3 \xrightarrow{H_2O} H_3C{-}CHO + CH_3OH$$

Prezența triclor-etanului și a diclor-propanului în diclor-etan duce la formarea de clorură de viniliden și clor-propilene:

$$CHCl_2—CH_2Cl \longrightarrow H_2C=CCl_2+HCl$$

$$2H_3C—CHCl—CH_2Cl \longrightarrow H_3C—CH=CHCl+H_3C—\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2+2HCl$$

Prezența apei și temperatura fac ca să apară și etilen-glicol în cantitate mică:

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{H_2C}—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} \xrightarrow{+2H_2O} \underset{\underset{OH}{|}}{H_2C}—\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}+2\ HCl$$

În industrie se pleacă de la diclor-etan pur, distilat, soluție de 40% NaOH și metanol tehnic. Reacția se efectuează discontinuu, într-un reactor format dintr-un vas cilindric vertical prevăzut cu manta de încălzire cu abur și cu agitator eficace.

Reacția poate avea loc la o suprapresiune de pînă la 3 at, temperatura de lucru fiind de 85—90°C; variind presiunea din reactor se reglează temperatura și viteza de reacție, deoarece se lucrează la reflux. Presiunea face ca antrenarea alcoolului și a diclor-etanului să fie redusă cu creșterea temperaturii, faza de vapori îmbogățindu-se în clorură de vinil.

Pentru conversie totală, este necesar un exces de 15—20% NaOH; se folosește cantitatea minimă de metanol pentru asigurarea unei viteze suficiente de reacție, adică circa 500 l metanol 100% pentru 1 t NaOH 100%; cantități mai mici de metanol încetinesc reacția.

Respectarea strictă a raportului de reactanți condiționează atingerea unui randament maxim într-un timp minim.

Reactanții se introduc fie adăugînd treptat diclor-etan peste amestecul soluției hidroxid-metanol, fie introducînd inițial diclor-etanul și metanolul și adăugînd treptat soluția de hidroxid de sodiu. În primul caz reacția decurge în exces permanent de alcalii, în al doilea caz în exces de diclor-etan. Prezența excesului de alcalii favorizează formarea de acetilenă care poate atinge 0,6—1% vol. la început, pentru a scădea de 0,05—0,2% vol. la sfîrșit. În exces de diclor-etan, conținutul în acetilenă al gazelor de reacție nu depășește în medie 0,2% vol. (fig. II.5). În condiții industriale se preferă de obicei această variantă.

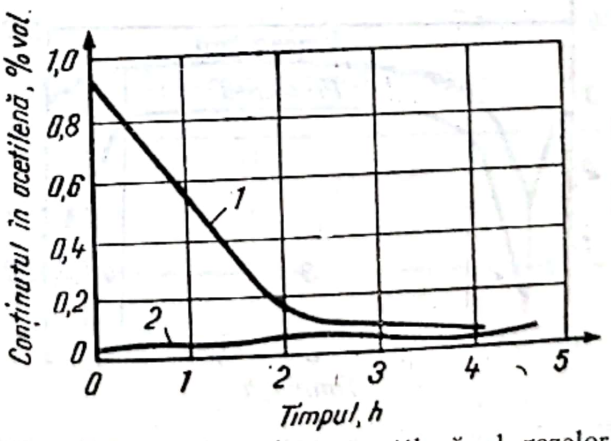


Fig. II.5. Conținutul în acetilenă al gazelor de reacție:
1 — la introducerea diclor-etanului; 2 — la introducerea hidroxidului de sodiu.

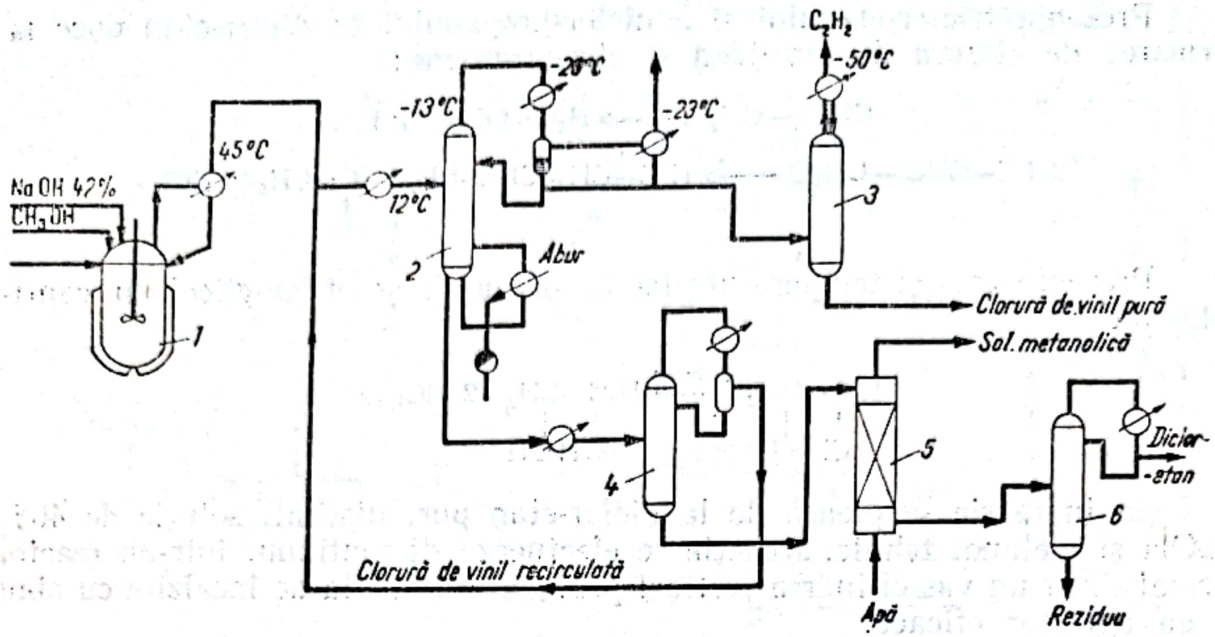


Fig. II.6. Schema instalaţiei de fabricare a clorurii de vinil prin dehidroclorurarea diclor-etanului în fază lichidă:

1 — reactor de dehidroclorurare alcalină a diclor-etanului; *2* — coloană pentru separarea clorurii de vinil; *3* — coloană pentru rectificarea clorurii de vinil; *4* — coloană pentru desorbţia clorurii de vinil din diclor-etan; *5* — coloană pentru separarea metanolului prin extracţie cu apă; *6* — coloană pentru separarea diclor-etanului.

Clorura de vinil, pe măsură ce se formează, distilă şi se condensează; din această cauză deşi reacţia este exotermă este necesar un aport de căldură din exterior.

Instalaţia este reprezentată în fig. II.6.

După ce trec prin condensatorul descendent ataşat reactorului, vaporii au următoarea compoziţie aproximativă, în %:

clorură de vinil	85—90
diclor-etan	4—6
metanol	3—4
clorură de viniliden	0,6—1,0
apă	0,5—0,6
acetilenă	0,2—0,8

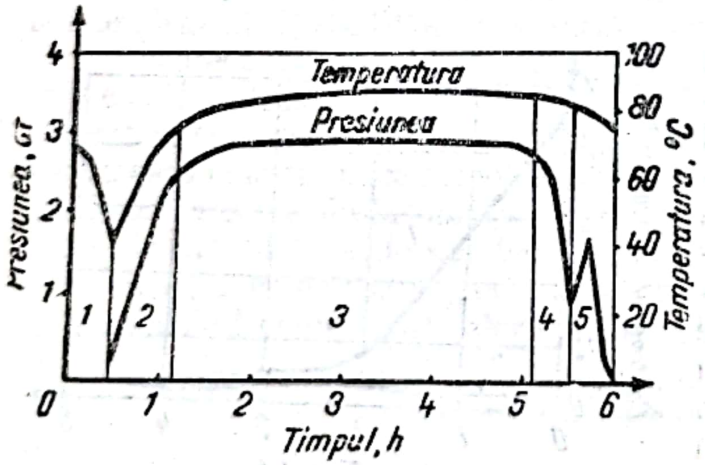


Fig. II.7. Variaţia parametrilor în procesul de dehidroclorurare:

1 — încărcare; *2* — încălzire la temperatura de reacţie; *3* — desfăşurarea reacţiei; *4* — distilarea clorurii de vinil; *5* — evacuare.

Temperatura vaporilor se menţine la maximum 45—50°C, pentru a evita antrenarea însemnată de diclor-etan şi metanol care duce la micşorarea concentraţiei în clorură de vinil. Fiecare ciclu de operaţie durează 5—6 h. Variaţia parametrilor în cursul unui ciclu este reprezentată în fig. II.7.

Sfîrşitul reacţiei — după adăugarea întregii cantităţi de hidroxid — este indicat de scăderea presiunii în reactor şi ridicarea temperaturii în condensator şi se determină după conţinutul în diclor-etan din reactor (maximum 0,5% vol.).

Prin decalarea funcţionării a mai multor reactoare se poate asigura un debit constant la sistemul de rectificare al clorurii de vinil.

Reacţia a fost adaptată şi pentru un proces continuu [20]. Amestecul de 1,5—4 mol diclor-etan şi 1 mol NaOH în soluţie apoasă se preîncălzeşte la 100—110°C şi se introduce în zona de reacţie menţinută la 145—160°C, obţinîndu-se randamente de 95%.

Pînă nu de mult procedeul de dehidroclorurare cu alcalii a avut importanţă industrială; astăzi este abandonat din motive tehnice şi economice.

Dehidroclorurarea diclor-etanului în fază gazoasă. Obţinerea clorurii de vinil din etilenă se realizează prin sistemul de reacţii succesive:

$$\text{a)}\ H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightleftharpoons CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

$$\text{b)}\ CH_2Cl{-}CH_2Cl \rightleftharpoons H_2C{=}CHCl + HCl \qquad \begin{cases} \Delta H = +16{,}2\ \text{kcal/mol} \\ \Delta S^\circ = 30\ \text{cal/mol} \cdot \text{grd.} \end{cases}$$

însoţite de reacţiile secundare:

$$\text{c)}\ H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightleftharpoons H_2C{=}CHCl + HCl$$

$$\text{d)}\ H_2C{=}CHCl \rightleftharpoons HC{\equiv}CH + HCl$$

Constantele de echilibru pentru aceste reacţii la temperaturile cuprinse între 0 şi 600°C [21] sînt date în tabela II.10.

Tabela II.10

Constantele de echilibru pentru reacţiile de obţinere a clorurii de vinil

Reacţia	a)		b)		c)		d)	
Temperatura °C	0	600	0	600	0	600	0	600
Constanta de echilibru K_p	$9{,}6 \cdot 10^{27}$	$9{,}3 \cdot 10^{3}$	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$	350	$4{,}3 \cdot 10^{20}$	$3{,}4 \cdot 10^{6}$	$1{,}74 \cdot 10^{-12}$	9,77

La presiunea de 1 at, reacţiile a) şi c) sînt practic complet deplasate spre dreapta în tot intervalul de temperaturi cuprinse între 0 şi 600°C. Reacţia b) începe la circa 100°C şi este practic completă la 450°C. Reacţia d) începe la circa 300°C şi este practic completă la 600°C; ea însoţeşte totdeauna

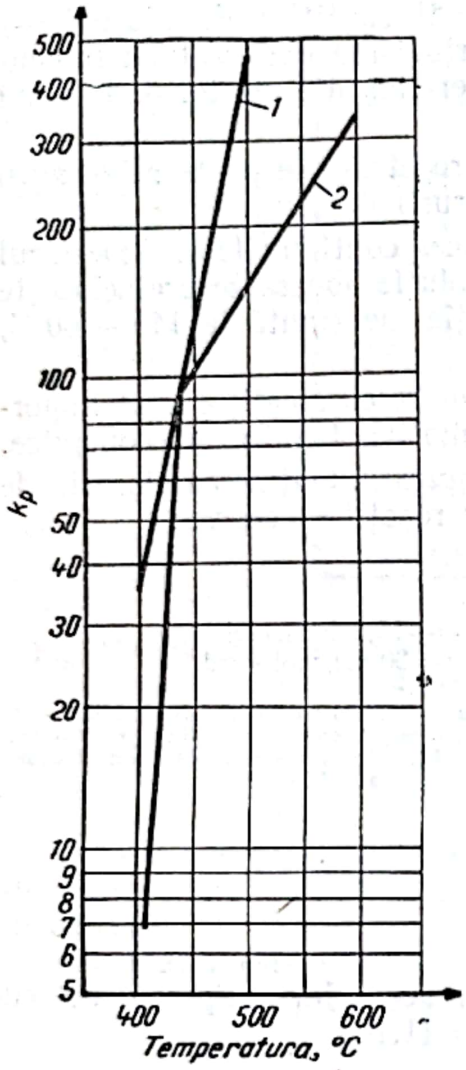


Fig. II.8. Variaţia constantei de viteză k_p cu temperatura, k_p mol/h.l.at:

1 — valori calculate; *2* — valori experimentale.

reacţia de dehidroclorurare, stabilindu-se echilibrul:

$$H_2ClC{-}CH_2Cl \rightleftharpoons H_2C{=}CHCl + \overset{HCl}{\rightleftharpoons} HC{\equiv}CH + 2HCl$$

Practic, la echilibru pînă la 250°C nu există acetilenă, iar peste 450°C nu există diclor-etan; clorura de vinil se descompune la 600°C.

Concentraţia clorurii de vinil este maximă în intervalul de 300 — 350°C.

În intervalul 362—485°C, atît 1,1-cît şi 1,2-diclor-etanul se descompun printr-o reacţie înlănţuită, omogenă, de ordinul 1 [22, 23].

Pentru 1,2-diclor-etan, energia de activare este de 47 kcal/mol, ecuaţia constantei de viteză fiind:

$$k_c = 6{,}3 \cdot 10^{10} \cdot e^{-47\,000/RT}\ [s^{-1}],$$

iar viteza de reacţie avînd expresia:

$$r = k_p\, p_{DCE}.$$

Experimentări mai recente, ale căror rezultate au fost corelate pe o maşină de calcul analog au dat pentru constanta vitezei de reacţie o valoare diferită:

$$k_p = 29{,}5 \cdot 10^{8} \cdot e^{-28\,000/RT}\ [\text{mol/l. h. at.}].$$

Variaţia constantei de viteză cu temperatura este dată în fig. II.8, în comparaţie cu rezultatele obţinute anterior [24, 25].

Constanta de viteză nu variază în intervalul de presiune cuprins între 20 şi 200 mmHg.

Viteza de reacţie scade în mod sensibil la mărirea raportului suprafaţă/volum reactor (umplutură, reducerea diametrului reactorului).

În absenţă de iniţiatori, reacţia de descompunere termică a 1,2-diclor-etanului are o perioadă de inducţie de ordinul minutelor; tratată cinetic ca o reacţie pentru inducţie se obţine o energie de activare de 78 kcal/mol, ceea ce ar corespunde scindării iniţiale a moleculei. În contrast, 1,1-diclor-etanul nu prezintă perioadă de inducţie, în cazul scindării termice.

Scanned with OKEN Scanner

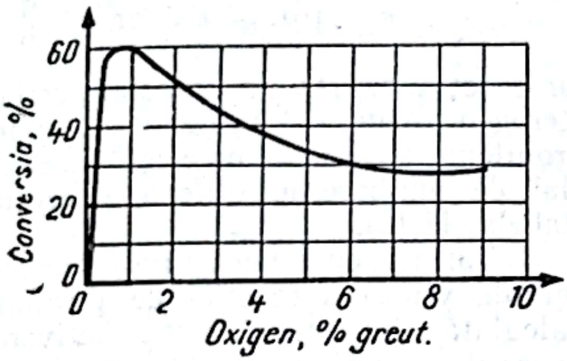


Fig. II.9. Efectul inductiv al oxigenului (temperatura 350°C, debitul de diclor-etan 39 g/h).

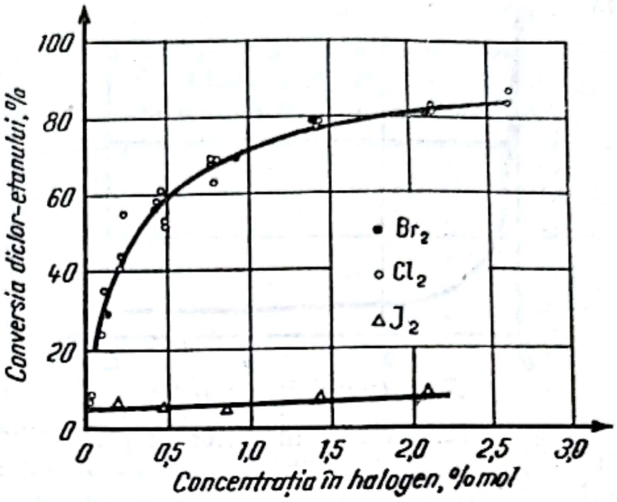


Fig. II.10. Conversia diclor-etanului în funcție de concentrația molară a halogenilor la 400°C (temperatura 400°C, timp de contact 15 s, constant).

La conținuturi de 0,5% greut., oxigenul, clorul, bromul (dar nu și iodul) au un remarcabil efect inductiv, maxim pentru oxigen la nivelul indicat și plafonat pentru clor (fig. II.9 și II.10) [26].

Prezența acestor inițiatori face ca reacția să decurgă cu viteze sensibile de la 250 la 350°C (fig. II.11 și tabela II.11).

Numeroase alte substanțe (propilena, hidrocarburi aromatice, alcooli, unele hidrocarburi clorurate) au în cazul 1,2-diclor-etanului, un efect de inhibitor (fig. II.12).

Tabela II.11

Conversia diclor-etanului la clorură de vinil, %

Temperatura °C	Fără oxigen	Cu 0,5% oxigen
300	—	30
350	—	60
400	2	—
500	30	—

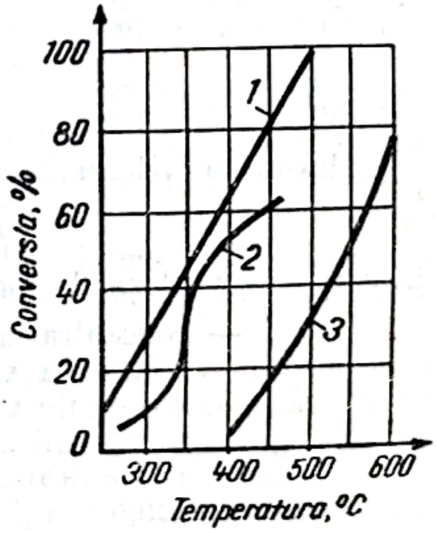


Fig. II.11. Dependența conversiei de temperatură:
1 — cu 0,5% greut. oxigen; 2 — cu 0,5% greut. clor; 3 — fără inițiator.

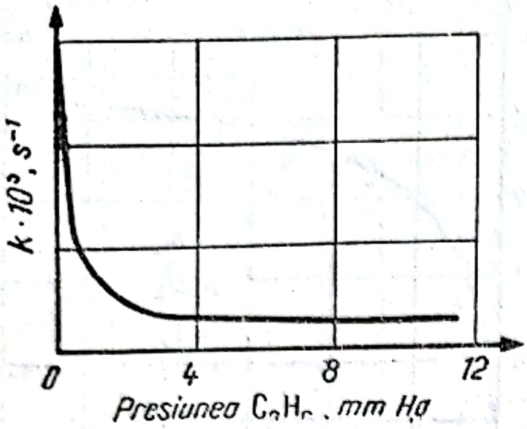


Fig. II.12. Efectul inhibitor al propilenei.

Tabela II.12

Efectul inhibitor al azotului asupra descompunerii termice a 1,2-diclor-etanului

Presiunea 1,2-diclor-etanului mm Hg	Presiunea azotului mm Hg	Constanta de viteză $k \cdot 10^5$, s^{-1}
—	0	39,0
50	20	35,6
25	20	33
100	100	38,1
50	60	35,8
60	80	34,1
40	160	30,0

Energia de activare a reacției inhibate de propilenă rămîne aceeași — circa 46 kcal/mol, în timp ce ecuația constantei de viteză devine:

$$k_c = 6{,}3 \cdot 10^9 \cdot e^{-46{,}000/RT},$$

iar reacția capătă un caracter parțial eterogen. Asupra 1,1 - diclor-etanului, propilena nu are nici un efect. Un efect slab de inhibare au etilena și azotul (tabela II.12).

Variația cu temperatura a constantei de viteză a reacției de piroliză, calculată din entropiile de activare, energiile de activare ale reacțiilor elementare și căldurile de formare [27] este dată pe intervalul 635—758°K, de ecuația:

$$k_{calc} = -52{,}500/4{,}57T + 12{,}8,$$

în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

Viteza de formare a clorurii de vinil este dependentă de concentrația inițiatorului, de constanta de viteză a reacției de descompunere a catalizatorului și de constanta de viteză a reacției radicalului format cu diclor-etanul [28].

Expresia vitezei are următoarea formă [29]:

$$r = \nu \cdot c_{in}^{1/2} \cdot k_d^{1/2} \cdot c_{DCE} \cdot k,$$

în care r este viteza de formare a clorurii de vinil;

c_{in} — concentrația inițiatorului, mol;
k_d — constanta vitezei de descompunere a inițiatorului;
k — constanta vitezei de reacție a radicalului format la descompunerea inițiatorului cu diclor-etanul;
c_{DCE} — concentrația diclor-etanului (valoare medie în zona de reacție);
ν — lungimea lanțului de reacție, mol.

Reacția poate decurge și în prezență de catalizatori.

În tabela II.13 sînt date valorile unor funcții termodinamice pentru reacția de dehidroclorurare a diclor-etanului, obținute experimental pe catalizator de cărbune activ impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$ [30].

Materia primă pentru piroliza diclor-etanului trebuie să aibă o puritate de minimum 99,9% şi să fie lipsită de fier. Nu se admite prezenţa diclor-propanilor şi a triclor-etanului, care prin descompunere dau produşi care determină o calitate inferioară a clorurii de vinil. De asemenea nu trebuie să conţină apă, pentru a se evita coroziunile intense şi depunerile de gheaţă în zonele reci ale instalaţiei.

Tabela II.13

Date experimentale pentru reacţia $CH_2Cl—CH_2Cl \rightleftarrows CH_2 = CHCl + HCl$; $\Delta H_{543-633}{}^{\circ}K = +16,24$ kcal/mol

Temperatura °C	K_p	ΔF, cal/mol
270	0,047	3,299
300	0,11	2,514
330	0,21	1,870
360	0,41	1,21

Pentru realizarea dehidroclorurării diclor-etanului sînt indicate mai multe variante.

1) Piroliza la 400—500°C şi uşoară subpresiune (0,5—1 at) [31] în absenţa catalizatorilor eterogeni dar în prezenţă de iniţiatori (clor, pînă la 2% greut.), în reactoare confecţionate din oţeluri speciale. Se indică încărcări de 0,4 kg diclor-etan/l reactor·h, cu conversii pînă la 70%.

2) Dehidroclorurarea în prezenţa materialelor neporoase, ca de exemplu bile de sticlă, inele de porţelan etc., la temperaturi de 450—650°C [32]. La 600—650°C se obţin conversii de 50—70% şi randamente de 99% [33].

Prezenţa urmelor de oxigen măreşte conversia, coborînd totodată temperatura la care viteza este importantă (v. tabela II.11) [34, 35].

3) Piroliza în prezenţa catalizatorilor (cloruri metalice, cărbune activ, acizi etc.).

În ultima variantă de piroliză se folosesc drept catalizatori clorura ferică şi clorura de aluminiu, cărbunele activ ca atare [36] sau impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$ [30], 30% $BaCl_2$ [37] etc. Conversiile obţinute sînt în funcţie de natura catalizatorului şi de temperatură.

Astfel, $FeCl_2$ şi $AlCl_3$ dau conversii de 50% la 350°C; catalizatorul nu este utilizabil industrial deoarece clorurile metalice sublimă, depunîndu-se în părţile mai reci ale aparaturii, pe care cu timpul le înfundă; clorura de vinil formată se rezinifică pe catalizator şi activitatea acestuia scade rapid.

Pe cărbune activ, reacţia are loc în acelaşi interval de temperatură (300—350°C); activitatea catalizatorului creşte cu temperatura de lucru, după cum rezultă din tabela II.14.

Cărbunele activ impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$ permite obţinerea de conversii de 88,2% [30] la 500°C şi a unor viteze de volum de 1 380 h^{-1}.

În tabela II.15 se dau principalii catalizatori menţionaţi în literatură pentru această reacţie.

Productivitatea maximă se obţine folosind drept catalizator cărbune activ impregnat cu 30% $BaCl_2$, la 350°C, în prezenţa a 0,5% clor [49]. Se obţin conversii de 70—90% şi randamente de 90—95%. În fig. II.13 este reprezentată conversia care se poate realiza la diferite încărcări, pentru un astfel de catalizator, comparativ cu un cărbune activ netratat.

Tabela II.14

Activitatea catalizatorilor de cărbune la dehidroclorurarea diclor-etanului

Temperatura °C	Viteza de volum diclor-etan lichid / catalizator l/l · h	Conversia inițială X_i %	Conversia finală X_f %	Durata de funcționare a catalizatorului, pînă la atingerea conversiei finale h
300—350	0,3	50—60	0	5—6
350—400	0,3	90	50	10—12
450	—	—	50	40
480—520	0,65—0,70	96—98[1]	—	700

[1]) La un randament de 70—75%

Tabela II.15

Catalizatori pentru cracarea diclor-etanului

Catalizatorul	Condiții	Produsul	Bibliografie
Alumină activată	250—400° C, timp de contact 6—8 s	Conversia 68—78%	[38]
Săruri din grupa I—IV pe alumină sau celite	—	—	[39]
Cărbune activ lipsit de cenușă (tratare cu HNO_3, spălare cu apă)	400°C, 8 at	Conversia 65—70%	[40]
Cloruri alcaline	300—580°C	—	[41]
Cărbune activ	300—400°C, 13 at, 1—3 %Cl_2 sau O_2	Conversia 60—65% randamentul 95%	[42]
Amine terțiare $(C_8H_{17})_3N$	250°C	Conversia 89%	[43]
Solid inert neporos (cuarț, carborund)	350—800°C	—	[44]
Diatomită cu 5% săruri ($ZnCl_2$, $MgCl_2$)	300°C, 2,5 s	Randamentul 60%	[45]
Gel de silice, alumină tratate cu HF-KF	Alimentare DCE-CO_2 abur, reactor adiabatic 380—420°C	1 : 1 : 3 conversia 47% Randamentul 99%	[46,47]
Cloruri de Ba, Co, Ni, Sr	Strat mobil 350—450°C	Randamentul 92%	[48]

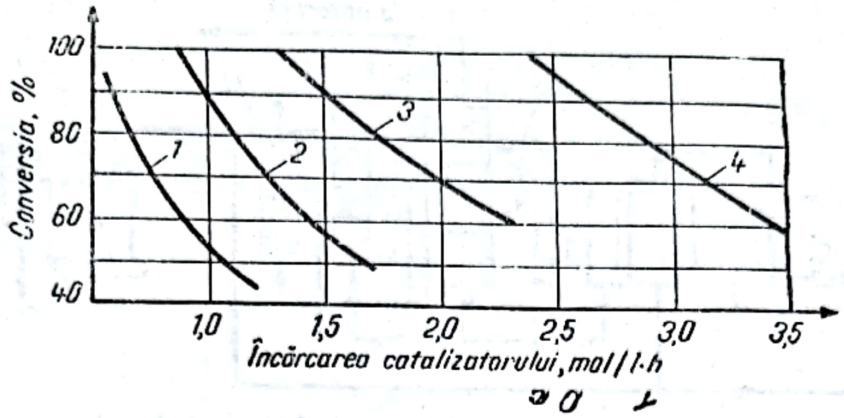


Fig. II.13. Activitatea catalitică a cărbunelui activ cu $BaCl_2$:
1 — netratat la 300°C; *2* — cu $BaCl_2$ la 300°C; *3* — netratat la 350°C; *4* — cu $BaCl_2$ la 350°C.

Se menţionează în literatura de specialitate [50], efectuarea reacţiei în cuptoare tubulare, în spaţiul inelar dintre ţevi, cu 70 respectiv 100 mm diametru, spaţiu umplut cu caolin, cărbune sau cu oxid de titan.

Tehnologia obţinerii clorurii de vinil din etilenă cuprinde fazele:

— obţinerea diclor-etanului, fie direct din etilenă şi clor, fie prin clorurare oxidativă, din etilenă, acid clorhidric şi aer (v. diclor-etan);

— purificarea diclor-etanului, precedată în cazul diclor-etanului de clorurare oxidativă, de o distilare azeotropă pentru uscare. Purificarea constă din două distilări succesive, de la ultima distilare obţinîndu-se diclor-etanul pur ca produs de vîrf. Din produsul de bază, într-o a treia distilare sub vid, se recuperează noi cantităţi de diclor-etan recirculate la distilare;

— cracarea diclor-etanului, efectuată în funcţie de procedeul aplicat — la temperaturi cuprinse între 350—500°C. Se lucrează la conversii de circa 70%. Produsul de reacţie conţine circa 30% greut. diclor-etan, 43—45% clorură de vinil restul fiind acid clorhidric, cu cantităţi mici de produşi de descompunere, produşi grei etc. Pierderile la cracare sînt de 1,5—2%. Se lucrează în două reactoare de cracare, confecţionate din oţeluri speciale, care funcţionează alternativ;

— obţinerea clorurii de vinil brute. Gazele de reacţie sînt răcite de condensatoare, cu introducere de diclor-etan rece. O parte din diclor-etan condensează, dizolvînd anumite cantităţi de clorură de vinil şi acid clorhidric şi este recirculată.

Principala cantitate de diclor-etan este condensată în condensatoare răcite cu apă şi solă. Acidul clorhidric şi clorura de vinil dizolvate sînt desorbite cu abur, iar diclor-etanul umed este recirculat la deshidratare şi purificare.

Fluxul gazos de clorură de vinil şi acid clorhidric este comprimat în două trepte, cu răcire intermediară. Gazul comprimat este parţial condensat şi introdus într-o coloană de desorbţie. Prin detentă parţială, în această coloană se separă acid clorhidric gazos, dirijat către instalaţiile de recuperare

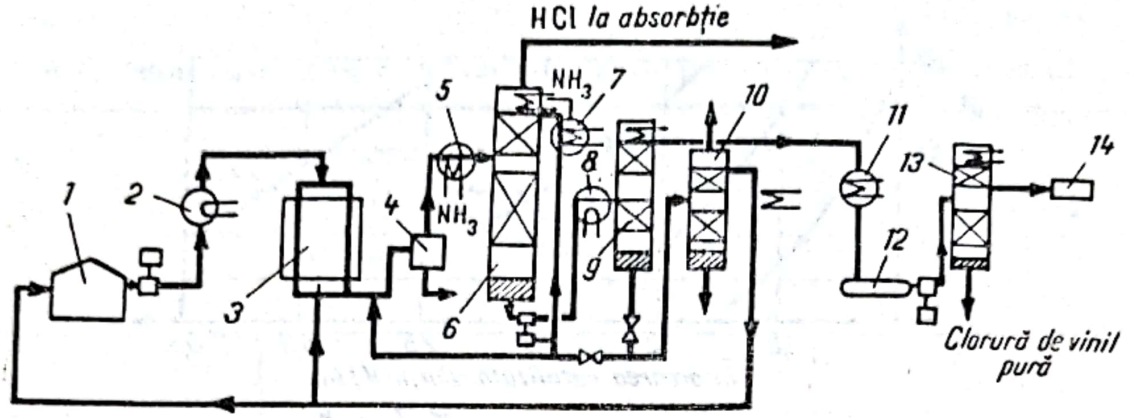


Fig. II.14. Schema instalației de piroliză a diclor-etanului:
1 — rezervor pentru diclor-etan pur; *2* — preîncălzitor; *3* — cuptor și reactor pentru piroliză; *4* — recipient pentru rășini; *5* — răcitor cu amoniac pentru gaze de reacție; *6* — coloană pentru separarea acidului clorhidric; *7* — răcitor pentru diclor-etanul din circuit; *8* — preîncălzitor de gaze; *9* — coloană pentru separarea clorurii de vinil; *10* — coloană pentru purificarea diclor-etanului; *11* — condensator pentru clorura de vinil; *12* — recipient pentru clorura de vinil brută; *13* — coloană de rectificare; *14* — gaz rezidual.

a clorului (clorurare oxidativă la diclor-etan, oxidare Deacon etc.). De la baza coloanei de desorbție se obține clorura de vinil brută, supusă purificărilor descrise la pag. 369. Schema unei instalații pentru piroliza diclor-etanului este reprezentată în fig. II.14.

2) **Adiția acidului clorhidric la acetilenă.** Sinteza clorurii de vinil din acetilenă și acid clorhidric are loc conform reacției:

$$\text{a)}\ HC{\equiv}CH(g) + HCl(g) \rightleftarrows H_2C{=}CHCl(g); \quad \Delta H = -22{,}818\ \text{kcal/mol}.$$

Dintre reacțiile secundare, cea mai importantă este adiția acidului clorhidric la clorura de vinil formată:

$$\text{b)}\ H_2C{=}CHCl + HCl \rightleftarrows CH_3CHCl_2; \quad \Delta H = -16{,}48\ \text{kcal/mol}.$$

Tabela II.16

Constantele de echilibru pentru reacțiile (a) și (b)

Temperatura °K	Constantele de echilibru, K_p	
	Reacția (a)	Reacția (b)
300	$1{,}44 \cdot 10^{10}$	$3{,}15 \cdot 10^{4}$
350	$4{,}86 \cdot 10^{7}$	$5{,}96 \cdot 10^{2}$
400	$3{,}75 \cdot 10^{5}$	$3{,}04 \cdot 10^{1}$
450	$3{,}04 \cdot 10^{4}$	3,03
500	$2{,}27 \cdot 10^{3}$	$4{,}74 \cdot 10^{-1}$
550	$2{,}60 \cdot 10^{2}$	$1{,}04 \cdot 10^{-1}$
600	$4{,}36 \cdot 10^{1}$	$2{,}95 \cdot 10^{-1}$
700	2,64	$4{,}08 \cdot 10^{-3}$
800	$3{,}07 \cdot 10^{-1}$	$9{,}34 \cdot 10^{-4}$
900	$5{,}93 \cdot 10^{-2}$	$2{,}99 \cdot 10^{-4}$
1 000	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	$3{,}00 \cdot 10^{-4}$

Valorile constantelor de echilibru ale celor două reacții la diferite temperaturi sînt date în tabela II.16.

Compoziția amestecului de echilibru la diferite temperaturi este dată în tabela II.17 [51].

Reacția dintre acetilenă și acid clorhidric în prezența unui catalizator solid este de ordinul întîi [52]; constanta vitezei de reacție la 120°C pe un catalizator format din cărbune activ impregnat cu clorură de mercur este de $4{,}8 \cdot 10^{-1}$ min^{-1}, iar pe un catalizator obținut prin impregnarea aluminei

Tabela II.17

Compoziţia amestecului la echilibru

Temperatura °K	mol HCl/mol C_2H_2	Compoziţia la echilibru, fracţie molară			
		C_2H_2	HCl	$CH_2=CHCl$	CH_3CHCl_2
350	1,0	0,0032	0,0000	0,9937	0,0032
	1,1	0,0001	0,0003	0,9002	0,0997
400	1,0	0,0047	0,0003	0,9909	0,0040
450	1,0	0,0090	0,0037	0,9857	0,0053
	1,1	0,0009	0,0373	0,9355	0,636
500	1,0	0,0239	0,0181	0,9703	0,0058
550	1,0	0,0633	0,0602	0,9338	0,0030
	1,1	0,0329	0,0616	0,9616	0,0054

este de 1,6—2,3 min^{-1}. Energia de activare în aceste condiţii este de 10—14,5 kcal/mol.

Din tabela II.17 rezultă că la raportul molar C_2H_2: HCl de 1 : 1, conversia practic totală se obţine pînă la maximum 150°C; cu creşterea în continuare a temperaturii, conversia la clorură de vinil scade şi se intensifică formarea 1,1-diclor-etanului, atingînd un maximum la 225°C, după care scade.

Sinteza clorurii de vinil poate fi realizată prin introducerea acetilenei într-o soluţie apoasă de acid clorhidric, cu adaos de $HgCl_2$, Cu_2Cl_2, $ZnCl_2$ sau de clorură a unui alt metal, la temperatura de 50—100°C, precum şi prin trecerea unui amestec de acetilenă şi acid clorhidric, la 50—250°C peste un catalizator solid, de exemplu cărbune de lemn, cocs, piatră ponce etc., impregnat cu cloruri sau cu oxizi ale unor metale.

Sinteza în fază lichidă. Sinteza industrială în fază lichidă, a clorurii de vinil, datează din anul 1927, cînd în locul soluţiei de clorură de mercur, în mediu de acid clorhidric diluat [53], s-a folosit catalizatorul pe bază de clorură cuproasă după Nieuwland [54].

Compoziţia unui astfel de catalizator (v. şi cloropren) este următoarea, în părţi:

Cu_2Cl_2	300	HCl(*d* 1,194)	1 000
NH_4Cl	100	Cu (pulbere)	10

Inconvenientul principal al catalizatorilor de tip Nieuwland îl constituie formarea de produse secundare nedorite, ca vinil-acetilenă, divinil-acetilenă şi acetaldehidă. Formarea acetaldehidei se poate evita prin înlocuirea apei necesare pentru prepararea catalizatorului cu un dizolvant neapos, de exemplu etanol-amină [55], dar duce la consecinţe economice inacceptabile.

Pentru a evita formarea vinil-acetilenei şi divinil-acetilenei s-a recomandat folosirea acidului clorhidric în loc de apă, ca dizolvant pentru prepararea catalizatorului [56], deoarece s-a stabilit că selectivitatea catalizatorului creşte cu concentraţia clorurii cuproase în soluţie şi cu aciditatea. Folosirea acidului clorhidric ca dizolvant permite obţinerea de soluţii cu circa 50% Cu_2Cl_2.

Scanned with OKEN Scanner

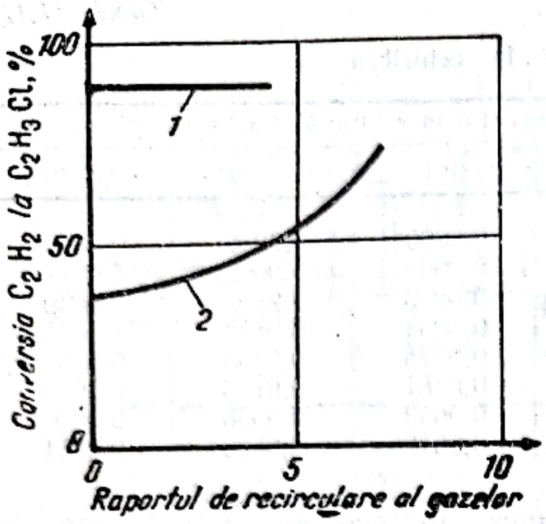


Fig. II.15. Efectul recirculăriifazei gazoase
1 — 2 000 rot/min; *2* — 500 rot/min.

Un alt sistem catalitic conține un amestec de clorură de mercur și clorură de magneziu într-un raport molar Cu_2Cl_2 : $MgCl_2$ de 3 : 2, la concentrații de 3,5 mol/l [57], eventual adăugîndu-se 0,18% fosfină [58]. Sistemele catalitice menționate sînt active între 60 și 90°C și realizează randamente pînă la 90%.

Cinetica hidroclorurării în fază lichidă [59, 60] este în cazul unei agitări foarte eficace (2 000 rot/min) de ordinul 1 față de acetilenă. La viteze de agitare mai mici (500 rot/min) conversia crește cu raportul de recirculare al fazei gazoase (fig. II.15).

Relația cinetică este următoarea:

$$r = ky,$$

în care:

r este viteza de reacție, în mol C_2H_3Cl formați pe l catalizator. h;
y — presiunea parțială a acetilenei în faza gazoasă, în at;
k — o constantă care depinde de transferul de masă la suprafața gaz-lichid.

Constanta k depinde de condițiile hidrodinamice, dar pentru regimurile de turbulență ridicată variază liniar cu concentrația în componentă activă ($HgCl_2$) a soluției (fig. II.16). La agitare mai puțin intensă, abaterea de la relația menționată este mare (fig. II.17, curba 2).

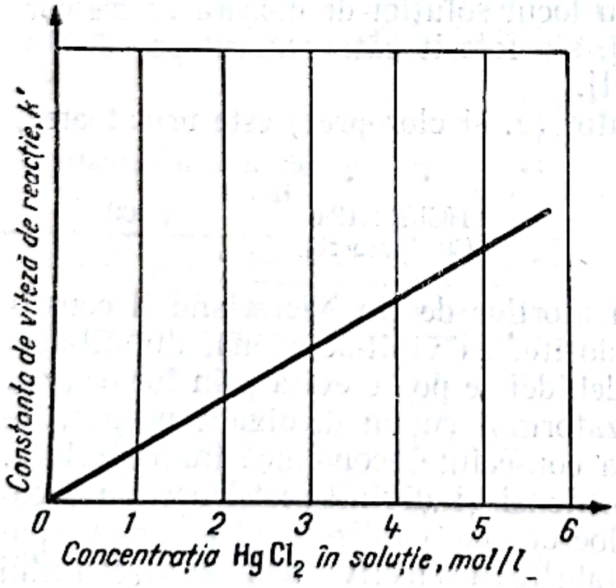


Fig. II.16. Variația vitezei de reacție cu concentrația în $HgCl_2$.

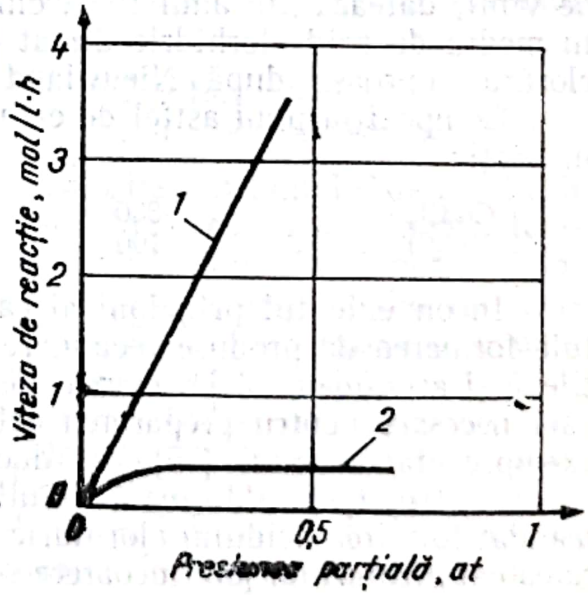


Fig. II.17. Variația vitezei de reacție în funcție de presiunea parțială a acetilenei:
1 — 2 000 rot/min; *2* — 500 rot/min.

În cazul coloanelor cu barbotare fără agitator mecanic, cu introducerea acidului clorhidric pe la baza coloanei, relația cinetică este următoarea:

$$-\lg y = k_c \frac{v}{D},$$

în care k_c este dat de relația empirică:

$$k_c = 0{,}758 + 3{,}624\, v,$$

v fiind viteza gazului.

Constanta k_c înglobează constanta de cinetică a reacției și diferiți parametri de transfer, inclusiv debitul de gaz D.

Instalația de sinteză constă din coloane umplute cu inele ceramice și soluții de catalizator prevăzute cu încălzire electrică și cu manta de apă pentru a permite amorsarea reacției și menținerea ei la 90°C. Amestecul de acetilenă, purificată în prealabil și de acid clorhidric se introduce pe la baza coloanei și barbotează prin soluție; produsele gazoase degajate din coloană se spală cu o soluție 5% de NaOH pentru îndepărtarea acidului clorhidric și a acetaldehidei, apoi se usucă în turnuri cu hidroxid de potasiu solid.

La 90°C se pot obține conversii de 90% și randamente de 99%. Clorura de vinil este foarte pură, neconținînd decît o cantitate mică de acetaldehidă.

Avantajele acestui procedeu sînt pierderi mici în acetilenă, consum mic de acid clorhidric și obținerea unui produs pur.

Dificultățile principale care apar la aplicarea industrială a sintezei în fază lichidă, sînt îndepărtarea căldurii de reacție și acțiunea corosivă a soluției acide de catalizator și au determinat abandonarea procedeului.

Sinteza în fază gazoasă. În fază gazoasă, sinteza este catalizată de unele cloruri și oxizi ai diferitelor metale depuse pe suporturi cu suprafață specifică mare. Catalizatorul cu acțiunea cea mai selectivă pentru sinteza clorurii de vinil este clorura de mercur depusă pe cărbune activ [61,62], în special pe cărbune de tip „acid", care are o deosebită afinitate pentru halogenura de metalică.

Clorura de zinc catalizează mai mult adiția acidului clorhidric la clorura de vinil, cu formare de 1,1-diclor-etan.

Măsurători de viteză de reacție efectuate pe reactor diferențial [63] au stabilit efectele separate ale presiunii parțiale a fiecărui component asupra vitezei. Vitezele de adsorbție și de desorbție ale acidului clorhidric și clorurii de vinil sînt în general mari în comparație cu viteza de formare pe suprafață a clorurii de vinil.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de reacţie creşte cu presiunea parţială a HCl la valori mici ale acesteia şi devine constantă la valori mari. Această comportare indică o adsorbţie puternică a HCl. Acetilena are o comportare diferită fiind mai slab adsorbită decît HCl. Este probabil că adsorbţia celor două substanţe au loc pe centre active diferite. Deoarece viteza de reacţie scade cu creşterea presiunii parţiale a clorurii de vinil se poate deduce că ea este adsorbită pe centre active de acelaşi tip cu cei care intervin în absorbţia HCl.

Reacţiile posibile par a fi:

$$A + S_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A : S_1$$

$$H + S_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H : S_2$$

$$CV + S_2 \underset{k_7}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} CV : S_2$$

iar reacţia de suprafaţă:

$$A : S_1 + H : S_2 \xrightarrow{k_5} CV + S_1 + S_2$$

în care S reprezintă centrele cu activitate specifică pentru una sau alta din reacţii, A — acetilenă, H — acid clorhidric, CV — clorură de vinil.

Plecînd de la aceste considerente se ajunge la următoarea ecuaţie de viteză:

$$r = \frac{C p_A p_H}{(1 + K_H p_H + K_{CV} p_{CV})(1 + K_A p_A)} \text{ [kmol/kg.h]},$$

în care:

$$C = k_5 \frac{k_1}{k_2} \times \frac{k_3}{k_4}$$

$$K_H = \frac{k_3}{k_4}; \; K_A = \frac{k_1}{k_2}$$

la 125°C, constantele au următoarele valori:

$C = 0{,}232$; $K_H = 2{,}5$; $K_A = 0{,}40$; iar

p_A, p_H, p_{CV} sînt presiunile parţiale ale acetilenei, hidrogenului şi clorurii de vinil.

Temperatura optimă de lucru a catalizatorului pe bază de clorură de mercur din punctul de vedere al productivităţii este de 180°C, însă prin reducerea vitezei de volum şi în special prin activarea catalizatorului cu alte substanţe se pot obţine conversii şi randamente mari la temperaturi joase. Acest fapt constituie un avantaj important, deoarece la temperaturi înalte au loc pierderi de clorură de mercur de pe suprafaţa catalizatorului prin volatilizarea şi reducerea ei la mercur metalic inactiv.

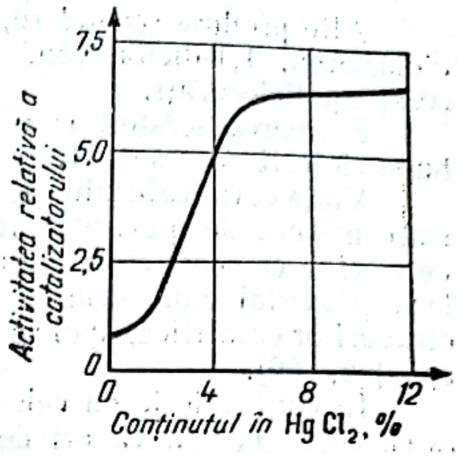


Fig. II.18. Variaţia activităţii relative a catalizatorului în funcţie de conţinutul în $HgCl_2$.

Catalizatorul se prepară prin impregnarea cărbunelui cu soluţie de clorură de mercur în apă, dar se poate utiliza şi acetonă sau metanol. Activitatea catalizatorului se măreşte, dacă soluţia apoasă se acidulează cu acid clorhidric.

Concentraţia optimă a clorurii de mercur este de 40—50 g/l cărbune activ.

Catalizatorii se usucă la temperaturi cît mai joase, în jurul a 40°C, pentru a evita pierderi de clorură de mercur.

Activitatea catalizatorului este în funcţie de conţinutul procentual de clorură de mercur (fig. II. 18). La catalizatorul cu conţinut de peste 5% $HgCl_2$, activitatea depinde numai în mică măsură de compoziţie, ceea ce dovedeşte că variaţiile în compoziţia catalizatorului industrial (de exemplu 8—12%) trebuie să influenţeze în mică măsură asupra viabilităţii lui şi că minimum de clorură de mercur pentru cărbune este puţin peste 5%.

Cărbunele folosit pentru impregnarea catalizatorului este de formă cilindrică cu dimensiunile de 3 × 10 mm.

În privinţa mecanismului sintezei clorurii de vinil se admite că prin reacţia eterogenă a acetilenei cu clorură de mercur se formează *cis*-mercur-clor-vinil-clorură, cu temperatura de topire de 78—79°C, care se evaporă, şi în mediul gazos în contact cu moleculele de acid clorhidric dă clorura de vinil şi regenerează clorura de mercur, care se readsoarbe pe cărbune:

$$HgCl_2 + C_2H_2 \longrightarrow Hg\left\langle\begin{matrix} CH{=}CHCl \\ Cl \end{matrix}\right. + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl + HgCl_2$$

În prezenţa clorului se formează *cis*-diclor-etilenă:

$$Hg\left\langle\begin{matrix} CH{=}CHCl \\ Cl \end{matrix}\right. + Cl_2 \longrightarrow \begin{matrix} HC{=}{=}CH \\ | \quad\quad | \\ Cl \quad\quad Cl \end{matrix} + HgCl_2$$

Dacă există urme de apă în sistem, atunci acetilena reacţionează ca un acid slab şi se produc reacţii secundare care duc la formarea acetaldehidei, a clorurii de viniliden etc., şi la inactivarea catalizatorului [52, 64]. Din această cauză este necesară uscarea cît mai bună a reactanţilor.

Alte produse secundare, care se formează în această reacţie sînt: *trans*-diclor-etan, 1,1-diclor-etan, 1,1,2-triclor-etan, *sim*-tetraclor-etan şi alţi derivaţi policloruraţi.

Formarea acestora este influenţată într-o mare măsură de tipul de cărbune folosit ca suport.

Viaţa catalizatorului pe bază de clorură de mercur este determinată într-o mare măsură de puritatea reactanţilor — în special de umiditatea lor — şi de efectuarea reacţiei într-un regim cît mai apropiat de cel izoterm. Acetilena şi acidul clorhidric se supun purificării avansate pentru îndepărtarea otrăvurilor catalitice, apoi se usucă pînă la un conţinut de maximum 0,05% apă [65, 66].

În contradicţie cu cele menţionate, unele brevete [67, 68] indică saturarea acetilenei cu vapori de apă înainte de introducerea în reactor ceea ce ar prelungi viaţa catalizatorului; aceste indicaţii nu au fost însă confirmate de practica industrială.

Îndepărtarea corectă a căldurii de reacţie micşorează migrarea clorurii de mercur de la suprafaţa catalizatorului. În fig. II.19 este reprezentată influenţa temperaturii asupra vitezei de migraţie. Aceasta este determinată de proprietăţile suportului, ca de exemplu: dimensiunile porilor cărbunelui activ, felul tratamentului anterior al cărbunelui care influenţează natura chimică a suprafeţei, prezenţa impurităţilor. Se presupune că are loc o acţiune reciprocă a electronilor π ai combinaţiilor aromatice cu cicluri condensate, din care este construit cărbunele activat, cu orbitalii *p* liberi ai cationului Hg^{2+}. În acest sens, diferitele tipuri de cărbune pot prezenta o forţă de legare a $HgCl_2$ diferită, iar viteza de migraţie a sării de pe suprafaţa cărbunelui indiferent de caracteristica lui structurală geometrică, poate fi diferită.

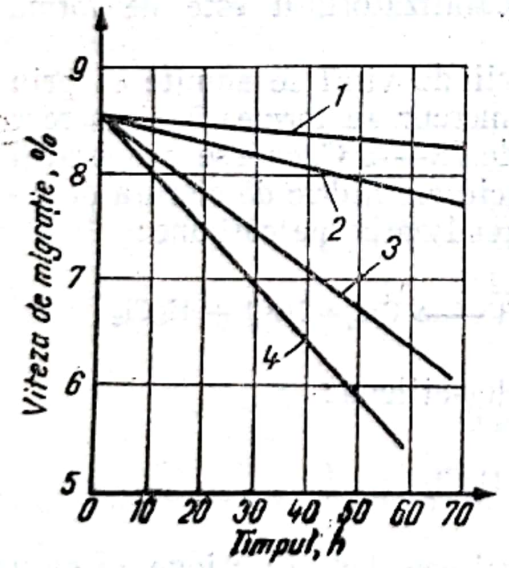
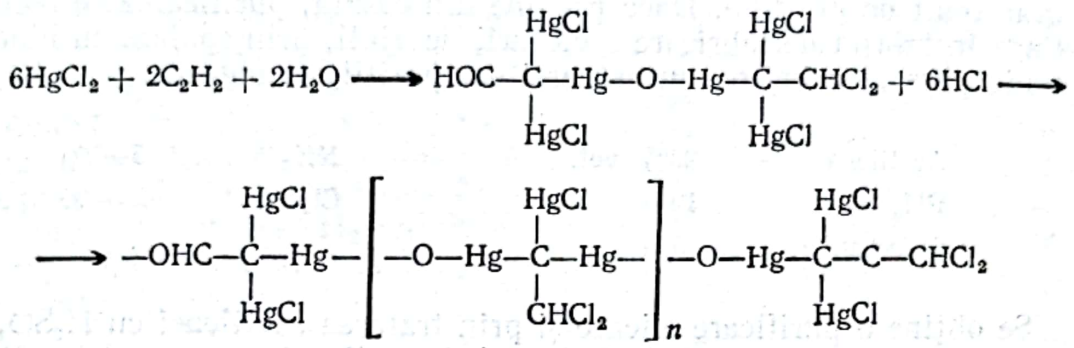


Fig. II.19. Influenţa temperaturii asupra vitezei de migraţie a $HgCl_2$ de pe suprafaţa cărbunelui activat: *1* — 150°C; *2* — 170°C; *3* — 190°C; *4* — 200°C.

Pentru a micşora volatilitatea clorurii de mercur s-au preparat catalizatori micşti de clorură de mercur şi cloruri alcaline sau alcalino-pămîntoase, de exemplu clorură de bariu [69, 70], clorură de calciu [71], conţinînd eventual şi un polimer, ca alcool polivinilic, policaprolactamă, poliamide etc., care are rol de fixator [72, 74]. Un alt procedeu constă în completarea periodică sau continuă a pierderilor prin introducerea vaporilor de clorură de mercur în curentul de reactanţi [75—78]. Nu se cunoaşte o aplicare industrială a acestor brevete, cu excepţia catalizatorului format din impregnarea cărbunelui activ (69 p.) cu clorură de bariu (30 p.) şi clorură de mercur (1 p.) dar fără polimer.

Un alt fenomen care însoţeşte sinteza clorurii de vinil şi duce la micşorarea con-

centraţiei clorurii de mercur la suprafaţa catalizatorului, se datoreşte reacţiilor clorurii de mercur care duc la apariţia mercurului metalic; aceste reacţii constituie factorul principal care provoacă scurtarea duratei de funcţionare a catalizatorilor. Formarea mercurului metalic are loc prin descompunerea complecşilor organici ai $HgCl_2$ cu apă:



La un conţinut de apă de 25 g/m³, la 150°C, conversia scade în decurs de o oră de la 98 la 75%.

Formarea mercurului metalic are loc conform mecanismului descris anterior; descompunerea clorurii de mercur pînă la mercur metalic are loc la temperaturi mult superioare temperaturii de sinteză, iar în condiţii industriale, formarea lui în cantităţi mai mari se observă periodic şi în mod obişnuit în momentele de perturbare a funcţionării normale a reactoarelor.

Prezenţa în acetilenă a clorului liber şi a derivaţilor cloruraţi ai acetilenei duce la acoperirea suprafeţei catalizatorului cu polimeri ai acetilenei, micşorînd astfel suprafaţa disponibilă pentru sinteză.

Analiza catalizatorilor industriali folosiţi a arătat prezenţa unor compuşi micromoleculari care conţin în primul rînd carbon, clor şi hidrogen. Aceştia pot fi extraşi de pe suprafaţa catalizatorului, de exemplu cu benzen. Acest fapt a determinat să se considere că acoperirea suprafeţei catalizatorului cu o peliculă de polimer ar fi cauza principală a scăderii activităţii catalizatorului. Deoarece catalizatorul industrial folosit conţine aproximativ 2% $HgCl_2$, conform acestor presupuneri, s-a admis că la început are loc o eliminare violentă de clorură de mercur de pe suprafaţa catalizatorului, pînă la atingerea unui anumit conţinut minim de clorură de mercur. Catalizatorul funcţionează în continuare la un conţinut practic constant de clorură de mercur, după care urmează acoperirea lentă a suprafeţei lui cu polimeri, care duc la micşorarea conversiei acetilenei pînă la dezactivarea totală.

Pentru activarea catalizatorului de clorură de mercur se adaugă $CuCl_2$ [72], $CeCl_3$, $ThCl_4$, metavanadat de amoniu, acizi fosforic, sulfuric sau cloric [79,80].

Catalizatorii modificaţi se prepară în două trepte: în prima treaptă cărbunele se impregnează cu soluţia de clorură de mercur iar în treapta a doua, cu soluţia substanţei modificatoare.

S-au brevetat şi catalizatori fără clorură de mercur ca de exemplu: azotat de argint şi fluosilicaţi de cupru şi zinc pe cărbune activ şi clorura cu-

proasă sau clorură cuprică pe alumină [81]. Toţi aceşti catalizatori sînt însă mai puţin activi decît clorura de mercur. Prezenţa fierului şi a zincului în cărbunele activ accelerează formarea de compuşi cu temperatură de fierbere înaltă.

Reactanţii. Acetilena folosită în sinteza clorurii de vinil trebuie să aibă un grad înalt de puritate. Dacă provine din carbid, purificarea se realizează pe lîngă instalaţia de fabricare a clorurii de vinil, prin spălare cu hipoclorit de sodiu pînă la atingerea următoarei compoziţii, în mg/m³:

Acetilenă	96% vol.	NH_3	5—10
PH_3	10	Cl_2	20—30
S (organic)	30		

Se obţine o purificare eficace şi prin tratarea acetilenei cu H_2SO_4 20%, apoi cu soluţie concentrată de hidroxid de sodiu şi uscare prin spălare cu metil-pentandiol. Urmele de hidrogen fosforat şi compuşi cu siliciu se elimină prin introducerea unor cantităţi determinate de clor.

Pentru eliminarea clorului provenit din sistemul de purificare, acetilena este trecută printr-un adsorber cu cărbune; în caz contrar, în prezenţa alcaliilor se formează diclor-acetilene explozive. Acetilena se usucă prin comprimare uşoară (presiuni de circa 0,6 at sînt uzuale), răcire pînă la 3—5°C şi trecerea prin coloane cu hidroxid de potasiu solid; cu hidroxid de sodiu, presiunea de vapori a apei este mai înaltă. După uscare, acetilena are o umiditate de maximum 1,5 g/m³; un conţinut mai mare duce, pe lîngă un consum neproductiv cu formare de acetaldehidă, la corodarea intensă a instalaţiei.

Acetilena provenită din cracarea metanului se purifică în instalaţii complexe din care rezultă următoarea compoziţie, corespunzătoare sintezei clorurii de vinil:

Conţinut în diene, p.p. m.	100
Conţinut în acetilene superioare, p. p. m.	10
Compuşi de As, P, S	lipsă
Punct de rouă, °C	—35

Folosirea unei acetilene diluate (10—12%) cu gaze inerte din care s-au îndepărtat eventualele componente nocive, evită concentrarea acetilenei şi permite lucrul la viteze de volum mai mari, la care transferul de căldură este mult mai bun, evitîndu-se astfel sublimarea clorurilor din stratul de catalizator.

În acelaşi timp, fiind de manipulat volume de gaze mai mari, cu căderi de presiune mai importante, consumul de energie este mai mare, se recirculă cantităţi importante de gaze şi în special se complică şi se scumpeşte separarea clorurii de vinil din gaze [70, 82]. Acest din urmă factor rămîne valabil

chiar la folosirea unor catalizatori speciali ($HgCl_2 + TiO_2$), pentru care, se afirmă menţinerea îndelungată a conversiilor mari (tabela II.18) şi a unei productivităţi satisfăcătoare. În acest scop sînt însă necesare pentru separarea clorurii de vinil sisteme complicate de adsorbţie — desorbţie pe cărbune [83].

Tabela II.18

Folosirea acetilenei diluate (10—12%) pe catalizatori $HgCl_2 + TiO_2$

Timpul de funcţionare h	Conversia %	Productivitatea g/l catalizator. h
120	100	49,5
300	98	48
800	96	47
1 100	94	45
1 300	80	38

Acidul clorhidric gazos, provenit din industria clorului, trebuie să aibă o puritate de minimum 95%; după uscare prin spălare cu H_2SO_4 96%, compoziţia lui finală, în % greut. prin sinteză, este următoarea:

Acid clorhidric	97,67	Azot	1,26
Hidrogen	0,10	Apă	0,04.
Bioxid de carbon	0,93		

Un eventual conţinut în clorură ferică este nociv adsorbindu-se pe catalizator şi micşorîndu-i viaţa. Purificarea avansată a acidului clorhidric se poate realiza şi prin evaporarea soluţiilor sale; se atinge un conţinut de 99,5% HCl, practic lipsit de impurităţi (apă, maximum 1,5 g/m³).

Schema unei instalaţii industriale este reprezentată în fig. II.20.

Cei doi reactanţi, acetilena şi acidul clorhidric, purificaţi şi uscaţi, se amestecă într-un vas cilindric vertical, căptuşit în interior cu cauciuc şi umplut cu straturi alternative de inele ceramice şi cărbune activ. Cărbunele activ serveşte la adsorbţia clorului, a cărui pătrundere accidentală se poate constata prin ridicarea temperaturii în amestecător; la 1—1,5% clor, temperatura creşte la 50°C şi procesul trebuie întrerupt imediat. Analizoare de gaze întrerup automat alimentarea cu reactanţi la un conţinut de peste 1% clor.

Amestecul de gaze, cu un exces de 5—10% acid clorhidric trece în reactorul multitubular ,confecţionat din oţel, prevăzut cu capac sferic plumbuit omogen, şi cu fund conic (fig. II. 21), căptuşit cu două straturi de plăci ceramice pentru evitarea coroziunii. În ţevile reactorului se introduce catalizatorul — cărbune activ impregnat cu 10% $HgCl_2$ — iar în spaţiul intertubular circulă ulei sau apă sub presiune, pentru încălzire la pornire şi răcire în perioada de funcţionare.

Partea inferioară a reactorului este umplută cu trei straturi de inele ceramice şi un strat de cărbune activ neimpregnat.

La partea superioară, reactorul este de asemenea prevăzut cu un strat de cărbune neimpregnat, evitîndu-se astfel hidroclorurarea în zonele nerăcite şi apariţia unor supraîncălziri locale.

Scanned with OKEN Scanner

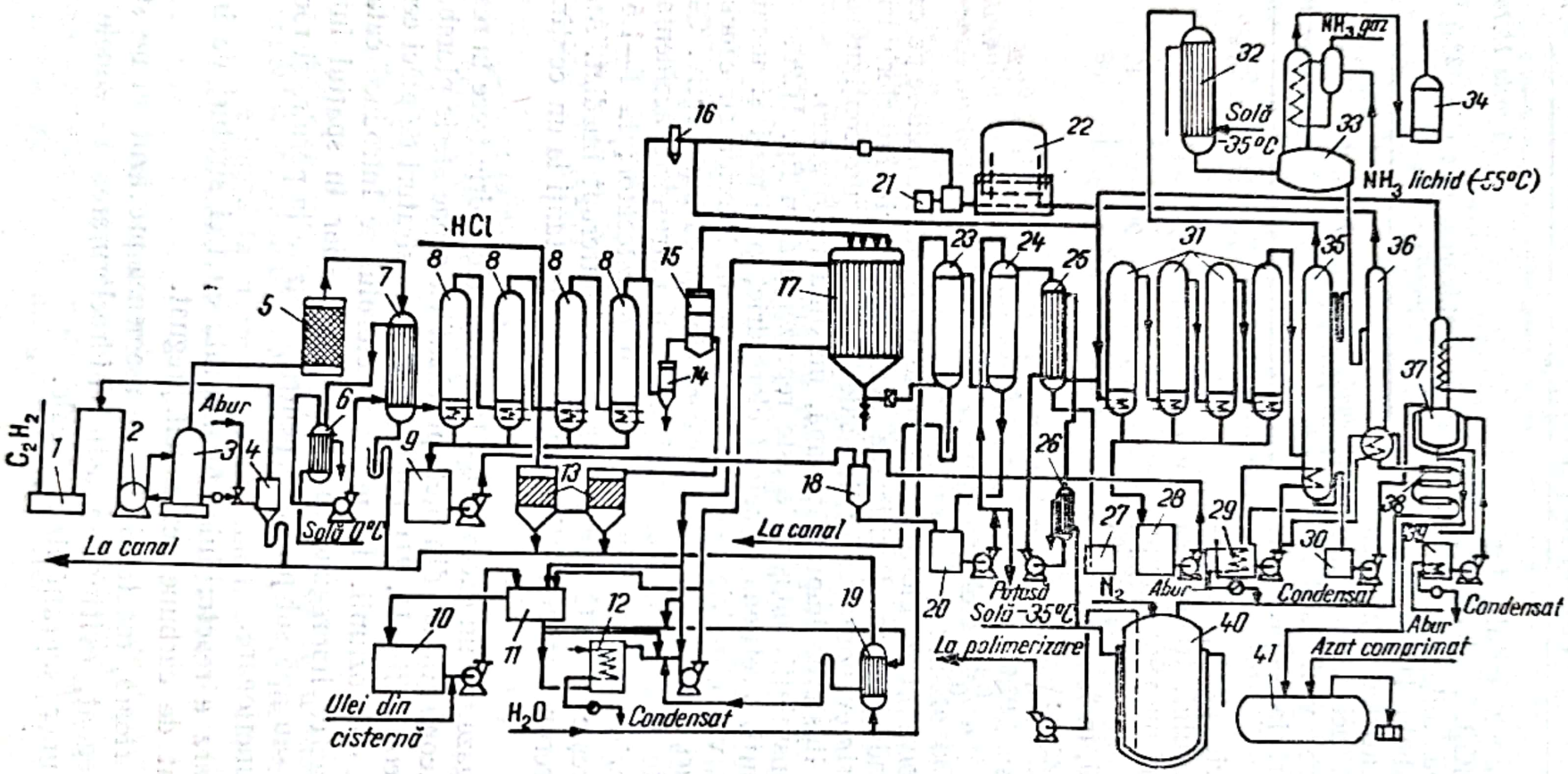


Fig. II.20. Schema instalației de fabricare a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei:

1 — închidere hidraulică; *2* — compresor; *3* — separator de apă; *4* — separator de acetilenă; *5* — turn de adsorbție cu cărbune activ; *6*, *26* — răcitoare cu solă; *7* — răcitor pentru acetilenă; *8* — uscătoare pentru acetilenă; *9* — recipient pentru soluția de alcali; *10* — colector pentru ulei; *11* — vas de presiune pentru ulei; *12* — preîncălzitor pentru ulei; *13*, *16* — dispozitive de captare; *14* — opritor de flacără; *15* — vas pentru amestecarea reactanților; *17* — reactor; *18* — colector pentru soluția concentrată de alcalii; *19* — răcitor pentru ulei; *20* — recipient pentru alcali; *21* — suflantă; *22* — gazometru; *23* — coloană pentru spălare cu apă; *24* — coloană pentru spălare cu alcali; *25* — răcitor pentru gaz; *27* — recipient pentru apă; *28* — recipient intermediar pentru soluția de alcali; *29* — recipient preîncălzitor pentru glicoli; *30* — recipient pentru lichidul din blază; *31* — uscătoare; *32* — condensator pentru clorura de vinil; *33* — coloană de reflux; *34* — separator; *35* — coloană de rectificare a clorurii de vinil; *36* — coloană de rectificare finală a clorurii de vinil; *37* — coloană de recuperare a clorurii de vinil; *38* — răcitor pentru clorura de vinil; *39* — recipient pentru apă caldă; *40* — rezervor pentru clorură de vinil; *41* — recipient pentru lichidul din blază.

Scanned with OKEN Scanner

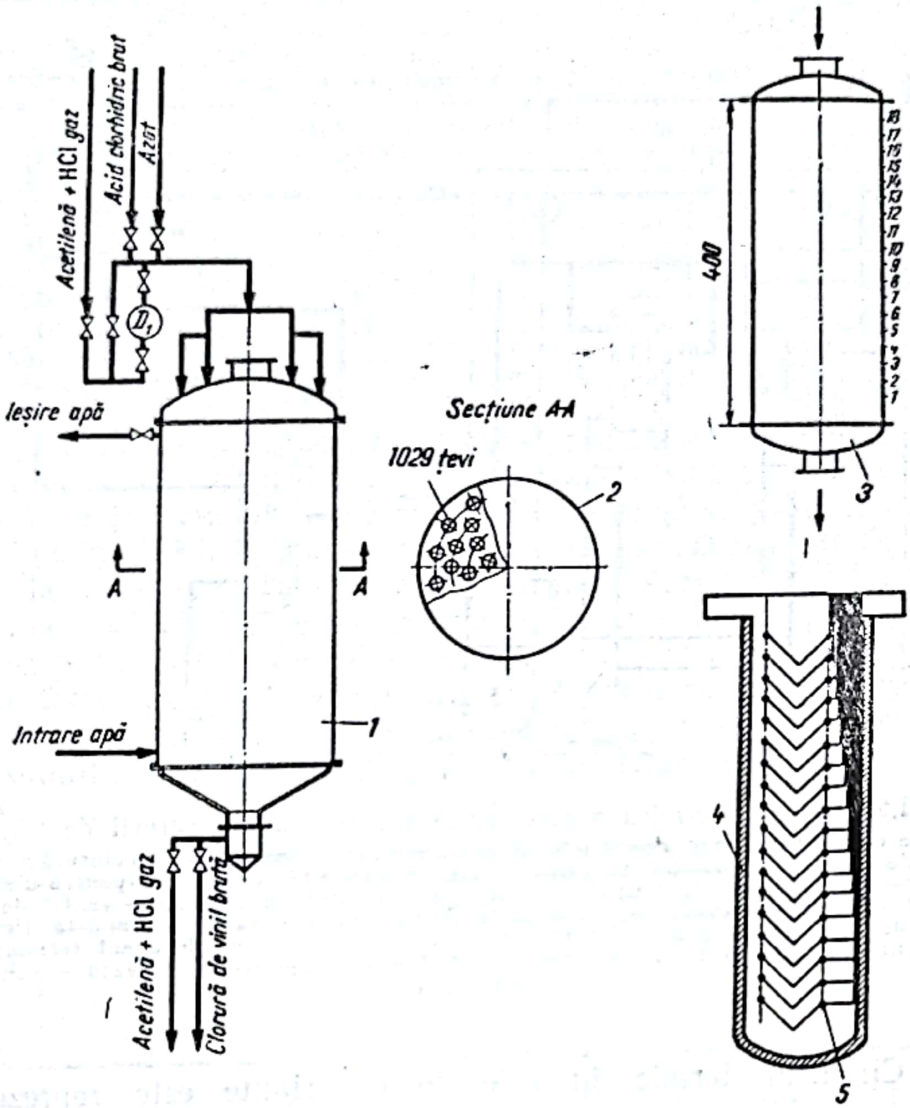


Fig. II.21. Schema reactorului pentru sinteza clorurii de vinil:
1 — reactor; 2 — secţiune; 3 — distribuţia punctelor de măsurare a temperaturii în reactor; 4 — teacă pentru termocupluri; 5 — termocupluri.

Reactoarele sînt de diverse dimensiuni: diametrul ţevilor este destul de mic pentru a nu se produce supraîncălziri locale centrale, cu sublimarea clorurii de mercur şi pierderea activităţii catalitice. Rezultate optime se obţin în reactoare prevăzute cu ţevi cu diametre de 50—55 mm. Unul dintre tipurile de reactoare industriale are 1 003 ţevi cu diametrul de 55 mm şi cu lungimea de 3 m, cu o capacitate totală de 5,9 m³. Suprafaţa de transfer este de 520 m². Pentru încărcare sînt necesari 5,9—6 m³ catalizator.

Reactorul poate fi răcit în perioada de regim cu ulei sau cu apă sub presiune. În ultimul caz se obţine un coeficient de transfer termic mai bun, deci regimul reactorului este mai corect, însă execuţia sa este mai pre-

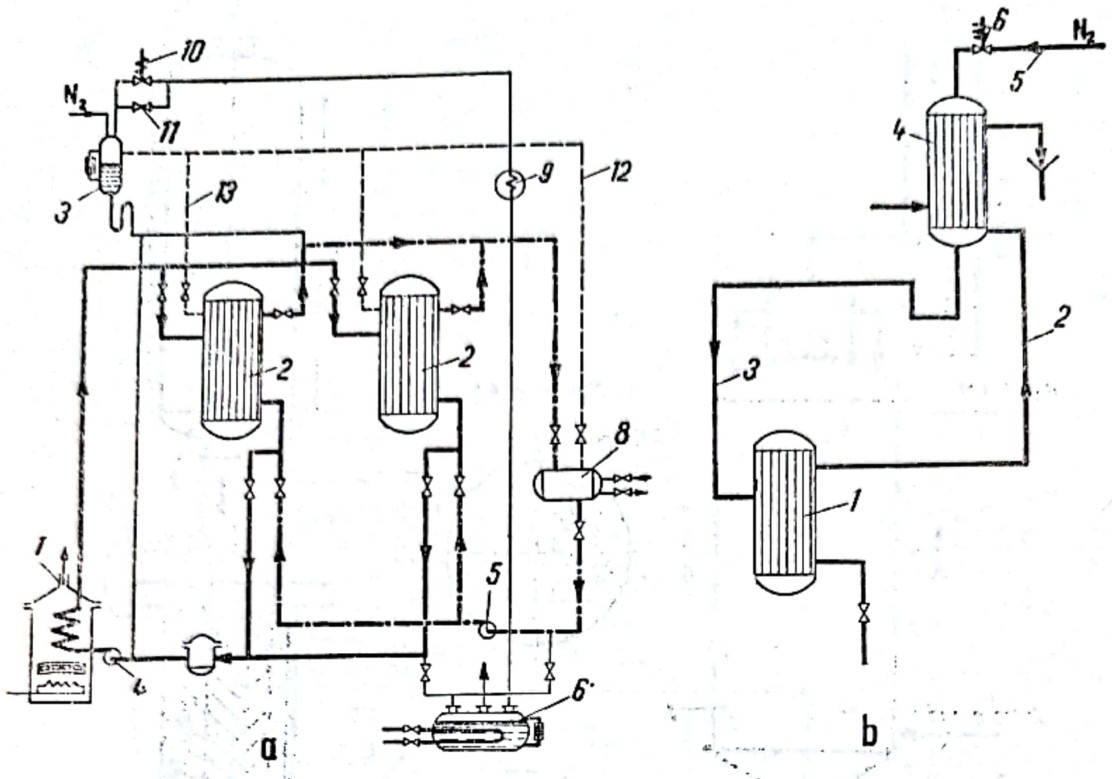


Fig. II.22. Schema termică a reactorului pentru sinteza clorurii de vinil:
a — răcire cu ulei: *1* — cuptor pentru încălzirea uleiului; *2* — reactor pentru clorură de vinil; *3* — vas de expansiune; *4* — pompă pentru uleiul de încălzire; *5* — pompă pentru uleiul de răcire; *6* — rezervor; *7* — filtru; *8* — răcitor; *9* — răcitor cu aer; *10* — ventil de siguranță; *11* — ventil de evacuare; *12* — linie de purjare; *b* — răcire cu apă la fierbere, sub presiune: *1* — reactor pentru clorură de vinil; *2* — circuit vapori de agent termic; *3* — circuit lichid de agent termic; *4* — condensator; *5* — contrapresiune de gaz; *6* — ventil de siguranță.

tenţioasă. Circuitul termic în cele două variante este reprezentat în fig. II. 22.

Regimul de funcţionare al reactorului începe cu încălzirea prealabilă la 100—120°C cu insuflare de azot, urmată de trecerea acidului clorhidric gazos; acesta desoarbe apa din catalizator şi formează o soluţie care se evacuează continuu; de asemenea, ea îndepărtează din reactor azotul introdus iniţial.

După 16—20 h începe introducerea amestecului de acid clorhidric şi acetilenă, prin capacul superior al reactorului, iniţial cu viteză minimă, care se măreşte apoi în decurs de 14—18 zile, pe baza unui program stabilit în prealabil, după care intră în regim normal de funcţionare.

Un astfel de program este prezentat în tabela II.19 pentru un reactor încărcat cu 6 m³ catalizator.

Simultan cu introducerea amestecului gazos de reacţie începe şi circulaţia agentului de răcire, pentru a prelua căldura de reacţie. Uleiul care circulă în spaţiul intertubular se răceşte treptat la 70—80°C, temperatură care se menţine tot timpul funcţionării.

Tabela II.19

Regimul de funcţionare al reactorului

Încărcarea cu acetilenă m³/h	Durata de funcţionare h	Încărcarea cu acetilenă m³/h	Durata de funcţionare h
10	16	50	70
15	8	60	190
20	20	65	144
30	24	70	336
35	8	70—80	216
40	65	88—99	432

La începutul funcţionării reactorului, reacţia are loc în zona superioară a masei de contact; treptat, zona de reacţie coboară şi se lărgeşte simultan. Pericolul apariţiei de supraîncălziri locale scade şi se poate mări încărcarea la normal (20 m³/m³·h, la 150—210°C). Încărcarea maximă este de 25 m³/m³.h, dar duce la o scădere a vieţii catalizatorului. Micşorarea activităţii catalitice impune ridicarea temperaturii la maximum 220°C, peste care începe sublimarea puternică a clorurii de mercur, cu scăderea rapidă a activităţii. Controlul temperaturii se efectuează cu patru termocupluri mobile, după indicaţiile cărora se observă deplasarea treptată a zonei de reacţie şi lărgirea ei simultană. (tabela II.20 şi fig. II.23, II.24 şi II.25).

Tabela II.20

Temperaturile în diferitele zone ale reactorului [1])

Zone (Vertical \ Orizontal)	Reactor A				Reactor B				Reactor C			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	58	74	63	56	40	49	54	46	30	35	25	33
2	115	128	119	109	108	79	86	74	71	63	71	53
3	151	155	154	150	142	117	126	115	104	93	103	88
4	162	163	162	162	162	147	154	148	133	116	129	110
5	164	165	164	164	170	159	165	165	173	140	166	175
6	165	166	165	166	177	167	170	176	183	179	185	140
7	166	167	165	167	179	172	174	183	146	183	162	176
8	167	167	166	168	180	175	174	182	111	145	122	137
9	165	164	164	166	177	175	172	177	110	108	106	105
10	159	155	157	159	175	172	166	171	94	96	95	95
11	141	137	138	143	170	169	165	168	93	94	93	93
12	126	121	123	126	165	167	164	165	90	91	91	90
13	115	112	114	115	160	165	158	158	90	90	86	85
14	108	107	107	108	155	160	155	154	88	88	85	84
15	105	103	104	106	149	157	152	147	83	84	84	83
16	97	91	77	97	144	155	147	143	81	82	82	81
17	78	70	94	79	138	153	154	139	83	84	84	80
18	64	59	71	60	135	147	137	135	83	83	80	81

[1]) Înărcarea reactorului 40 m³/m³ · h.
NOTA: Pentru poziţia zonelor v. fig. II.23.

Gazele de reacţie sînt supuse analizei din punctul de vedere al conţinutului în acid clorhidric gazos (4—10% vol.) şi în acetilenă, care trebuie să lipsească; apariţia acesteia indică o temperatură insuficientă în zona de reacţie şi necesitatea reducerii căldurii preluate.

Catalizatorul se consideră epuizat cînd zona de reacţie se deplasează în partea inferioară a reactorului; în acest caz, chiar la temperatură maximă, viteză mică de intrare a acetilenei şi exces suficient de acid clorhidric, gazele de reacţie conţin totuşi acetilenă.

La 5% acetilenă, reactorul se scoate din circuit. Regimul de funcţionare al reactorului în diferite faze este dat în tabela II.21. La încărcarea medie, viaţa catalizatorului este de pînă la 300 zile; în zona superioară, clorura de mercur dispare, iar în stratul inferior se reduce la 2—2,5%, la epuizare. Se pot obţine pînă la 300—350 t clorură de vinil/m³ catalizator.

Descărcarea catalizatorului uzat, după răcire şi spălare cu azot se realizează prin aspiraţie şi separare în ciclon. Catalizatorul uzat nu se rege-

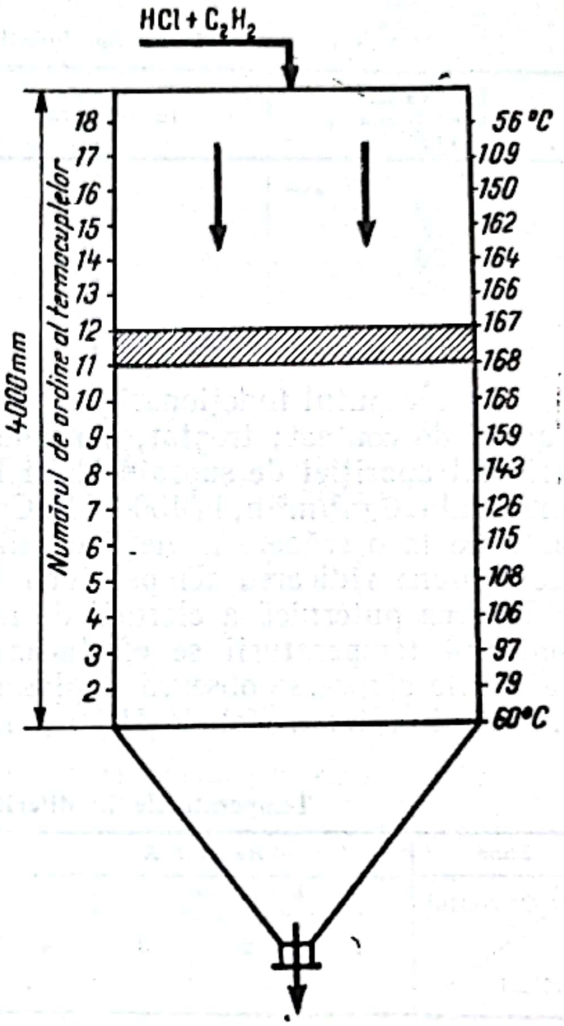


Fig. II.23. Distribuţia temperaturilor în reactorul de sinteză a clorurii de vinil.

Tabela II.21

Regimul de funcţionare al unui reactor

Timpul zile	Debitul de reactanţi m³/h		Temperatura în zonele de reacţie °C				Temperatura mediului de răcire °C		Reactanţi în efluent %		Observaţii
	HCl	C_2H_2	1	2	3	4	Intrare	Ieşire	HCl	C_2H_2	
1	20	—	84	81	93	99	113	107	—	—	Pornire
20	61	60	195	210	199	137	70	74	2,5	—	
70	106	90	212	219	220	181	70	76	5,0	—	
90	132	130	181	195	193	220	80	89	3—5,0	—	
	138	120	209	208	186	176	82	92	6,0	—	
	138	120	204	209	185	175	82	92	7,0	—	
325	134	130	190	178	181	138	130	136	5—8,0	urme	
387	92	80	180	175	166	136	128	129	5—8,0	5	Oprire

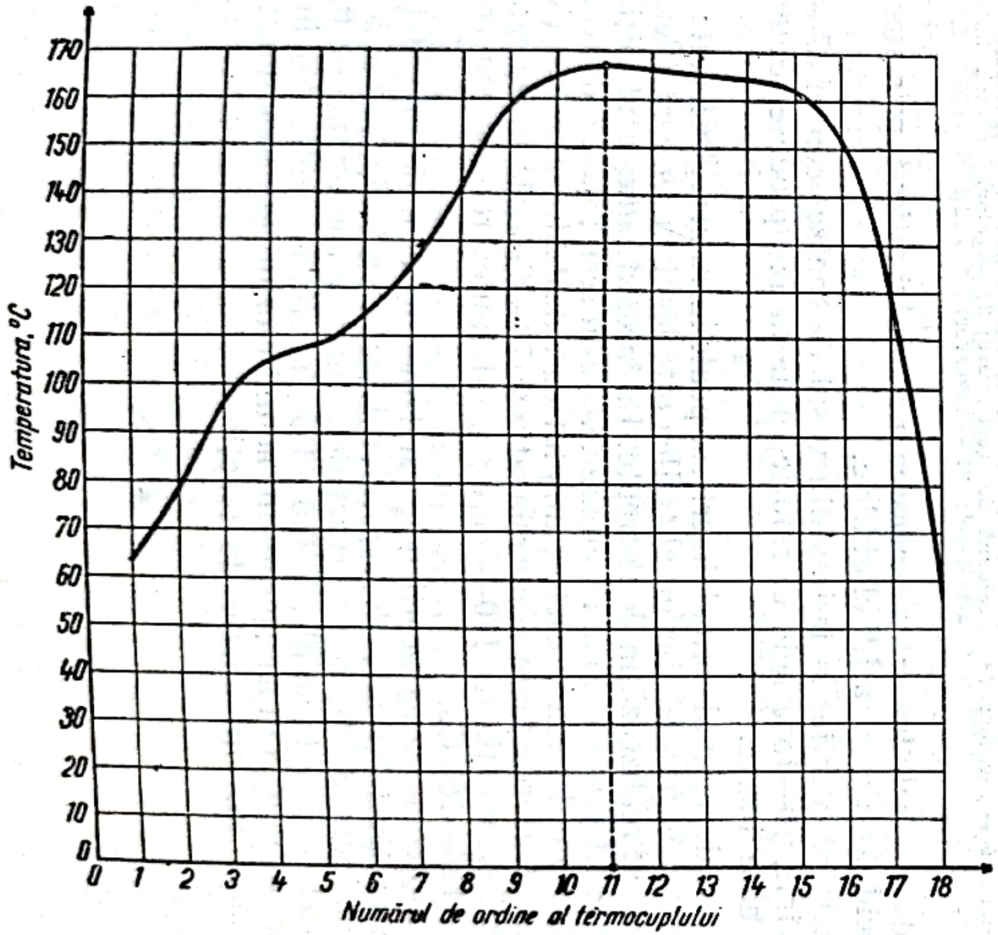


Fig. II.24. Distribuţia temperaturilor în reactorul de sinteză a cloruri de vinil cu zonă „difuză" de reacţie.

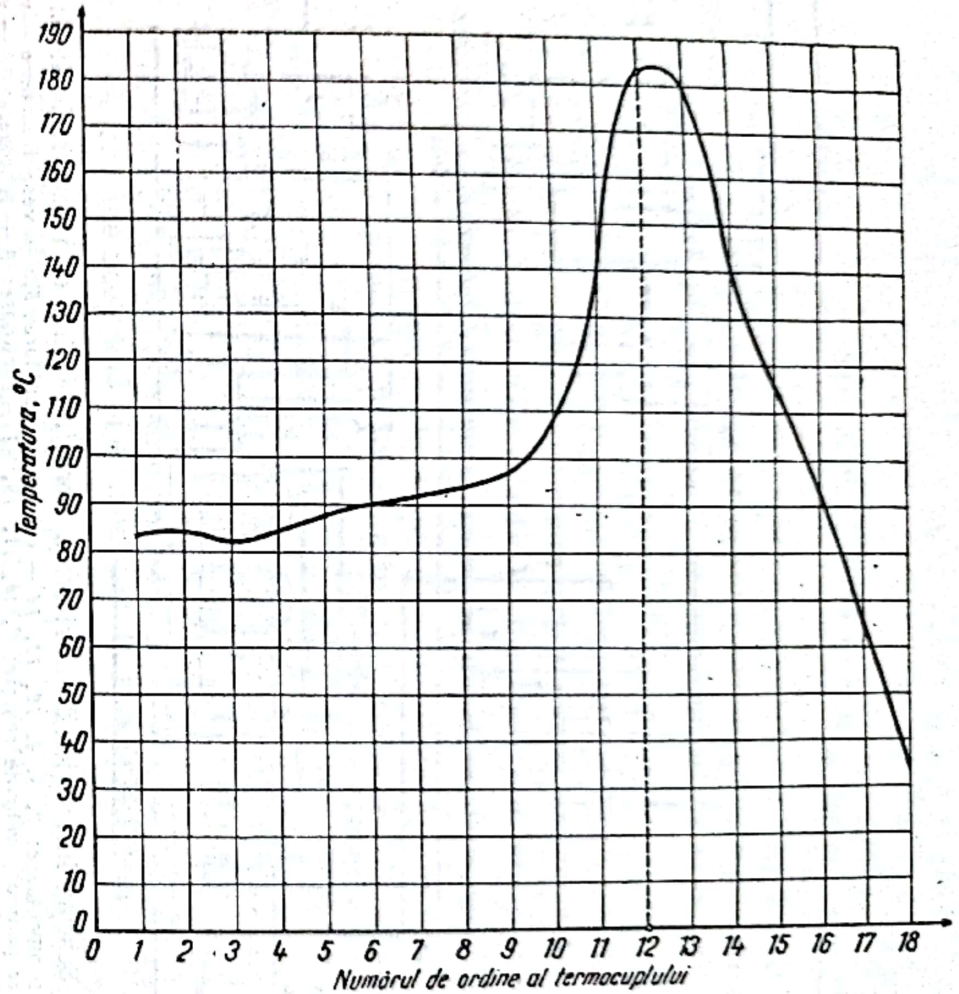


Fig. II.25. Distribuţia temperaturilor în reactorul de sinteză a clorurii de vinil cu zonă „fierbinte" de reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

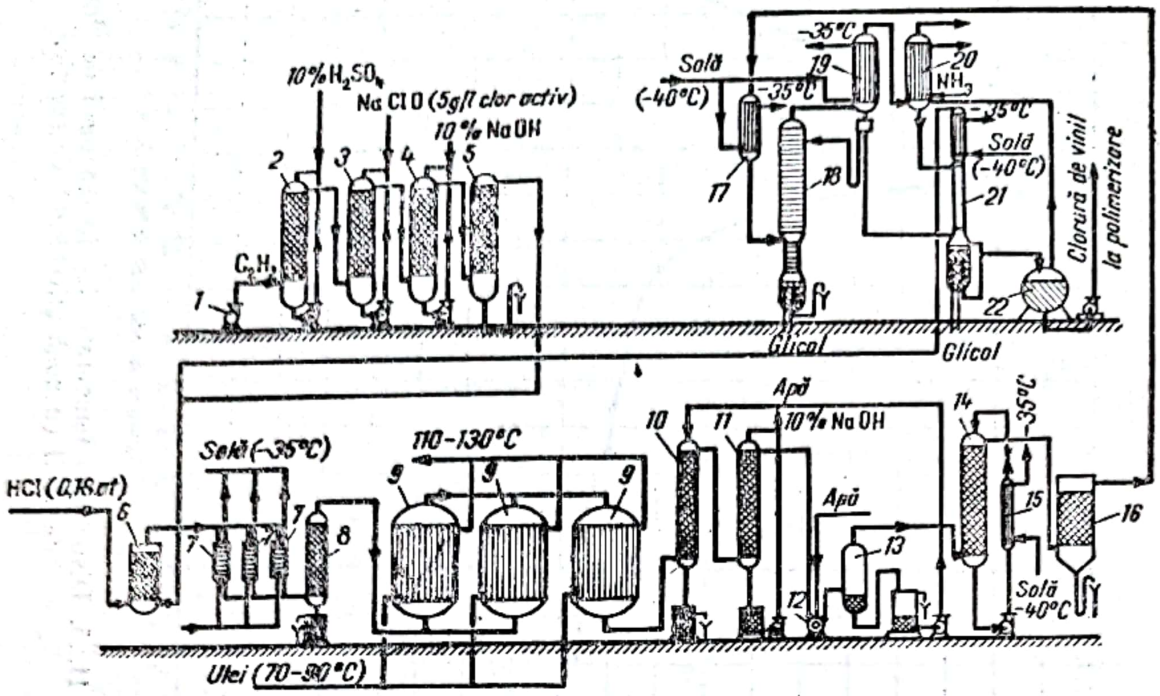


Fig. II.26. Schema instalației de fabricare a clorurii de vinil cu reactoare legate în serie; *1, 12* — compresoare; *2, 3, 4, 10, 11, 14* — coloane de spălare; *5,8* — vase tampon; *6* — vas de amestec pentru gazele de reacție; *7, 15, 17, 19, 20* — răcitoare; *9* — reactoare; *13* — vas intermediar; *16* — uscător; *18* — coloană de rectificare; *21* — coloană pentru îndepărtarea acetilenei; *22* — rezervor.

nerează, dar se poate încerca recuperarea mercurului reținut, prin atac cu amestec de acid azotic și acid clorhidric.

Gazele de reacție, la ieșirea din vasul de contact conțin 87—90% clorură de vinil, 10—15% acid clorhidric, pînă la 1% produse secundare, acetilenă și gaze inerte.

În afară de regimul normal descris, se poate lucra în regim forțat: două reactoare lucrează în paralel, iar un al treilea este legat în serie cu celelalte două. Contactarea se realizează în două trepte. La început, amestecul inițial de gaze se introduce în primele două reactoare legate în serie; gazele de reacție se reunesc și trec în al treilea reactor, umplut cu catalizator proaspăt (fig. II.26). În primele două reactoare conversia atinge 70—85%, la o temperatură medie a zonei de reacție de 170—200°C; în al treilea reactor conversia atinge 99,5% la 140—180°C.

La hidroclorurarea acetilenei, randamentul este de 97% față de acetilenă, respectiv 90% față de acid clorhidric. Pierderile totale de acetilenă sînt de maximum 3,8%, pentru reacțiile secundare consumîndu-se 0,2—0,6%, iar cu gazele evacuate se pierde 0,6—3% (funcție de conținutul în gaz inert al gazelor inițiale). O mare parte din acidul clorhidric nereacționat se pierde la eliminarea lui din gazele de reacție.

* * *

Hidroclorurarea acetilenei în fază gazoasă se poate efectua şi cu catalizatorul menţinut în strat fluidizat. Viteza liniară optimă este de 0,01—0,02 m/s, la o viteză de volum de 200—300 h^{-1}. În aceste condiţii se obţine un randament de 80—94%, şi o conversie de 94—99% [84].

3) **Obţinerea clorurii de vinil din amestec diluat acetilenă — etilenă.** Procedeele descrise înainte folosesc acetilena sau etilena pură, în stare concentrată, produse prin metode de mare productivitate. Ele sînt grevate de cheltuielile de extracţie (prin absorbţie în dizolvanţi selectivi, desorbţie şi regenerarea dizolvantului la acetilenă, prin lichefiere la etilenă). Ca atare s-au depus eforturi pentru folosirea atît a acetilenei cît şi a etilenei diluate, astfel cum rezultă din reacţiile respective de sinteză, din care s-au îndepărtat numai componentele nocive (alte acetilene, olefine şi alţi compuşi chimici decît hidrogenul, oxidul şi bioxidul de carbon şi hidrocarburile saturate). Deoarece reacţia acetilenei cu acidul clorhidric poate fi condusă în prezenţa etilenei şi astfel încît aceasta să nu reacţioneze, au fost folosite amestecurile acetilenă-etilenă obţinute la piroliza oxidativă a fracţiunilor petroliere.

Prin piroliză în condiţii determinate, în prezenţa oxigenului, se obţine un gaz care conţine acetilenă şi etilenă într-un raport aproape echimolecular. Gazul de piroliză, din care s-a îndepărtat negrul de fum, se comprimă şi se supune purificării prin tratare cu dizolvanţi, eliminîndu-se astfel componentele nocive. Prin reacţia catalitică dintre gazul purificat care conţine drept componente active acetilena şi etilena şi acidul clorhidric, se formează clorură de vinil, ce se separă prin procedeele uzuale. Gazul rezidual care conţine drept componentă activă numai etilena, se tratează cu clor, sub presiune, în condiţii în care are loc reacţia de adiţie. Diclor-etanul, separat de gazul inert rezidual, se supune cracării catalitice în urma căreia se formează clorură de vinil şi acid clorhidric. După separare, acidul clorhidric se utilizează ca materie primă pentru prima reacţie, realizîndu-se astfel o valorificare integrală a clorului.

În reactorul de sinteză care este de fapt un arzător trebuie să se obţină un amestec cvasiechimolecular de acetilenă şi etilenă. Prezenţa hidrogenului, a metanului, a etilenei etc. nu deranjează reacţia cu acid clorhidric, servind ca agent termic pentru îndepărtarea căldurii de reacţie. Într-una din variantele procedeului, se foloseşte un reactor format dintr-o cameră superioară de combustie cu arzătorul construit din mai multe duze pentru producerea gazelor de ardere cu temperaturi înalte şi o cameră de reacţie inferioară. În camera de combustie, gazul rezidual al instalaţiei este ars cu oxigen ridicînd temperatura gazelor la 2 000°C. Benzina (tabela II.22), preîncălzită la 500°C, este injectată în partea inferioară a camerei de combustie şi amestecată turbulent cu gazele; în camera de reacţie are loc cracarea la presiunea atmosferică, obţinîndu-se un gaz a cărui compoziţie este dată în tabela II.23. Raportul C_2H_4: C_2H_2 nu trebuie să depăşească limitele 1—1,2, iar randamentul nu variază la o variaţie a capacităţii cu 50%.

Gazul cracat este spălat cu apă pentru îndepărtarea rășinilor (5—7%), comprimat la 6—7 at și la —20°C pentru condensarea aromaticelor și a apei

Tabela 11.22

Caracteristicile benzinei de cracare în procedeul Kureha

Caracteristicile	Valoarea
Densitatea d_4^{15}, g/cm³	0,644
Conținutul în sulf, % greut.	0,025
Distilare ASTM, °C	34
Punct inițial de fierbere, °C	
10%	45,5
50%	58,5
90%	82,5
95%	91,5
97%	98,5
Punct final de fierbere, °C	122,0

Tabela 11.23

Compoziția gazului de cracare

Componentul	% mol
N_2	2,67
O_2	1,0
H_2	28,61
CO	13,24
CH_4	10,98
CO_2	21,08
C_2H_2	9,10
C_2H_4	10,75
Hidrocarburi superioare	0,99
Hidrocarburi aromatice	1,05

(5% aromatice, din care 60% benzen), purificat prin absorbție și desorbție de hidrocarburile superioare cu diclor-etan sau cu petrol lampant. Bioxidul de carbon se elimină cu soluții amoniacale.

Reacția acetilenei decurge după schema cu adiție de acid clorhidric 96—98% față de reacția stoechiometrică la temperatura de 120—180°C, pe catalizator de clorură mercurică, presiunea parțială a acetilenei fiind de 0,6 at. Clorura de vinil se recuperează prin absorbție în diclor-etan, urmată de desorbție.

Clorurarea etilenei se efectuează în soluție de diclor-etan, cu clorură ferică drept catalizator (96—98% clor față de reacția stoechiometrică, 4—5 at, 50—70°C). Diclor-etanul se purifică prin distilare succesivă în două coloane (v. diclor-etan).

Cracarea termică are loc la 450—550°C și 7 at, în absența catalizatorilor. Gazele de reacție, după răcire și condensare parțială, pentru îndepărtarea rășinilor trec la turnul de separare a acidului clorhidric; după separare,

Tabela 11.24

Randamente și conversii obținute prin procedeul Kureha

Faza	Valoarea
1) Cracarea benzinei	
randamentul în etilenă și acetilenă, % greut.	48—53
2) Reacția acetilenei	
randamentul, % greut. față de C_2H_2	95—98
3) Reacția etilenei	
randamentul, % greut.	
— față de C_2H_2	95—98
— față de Cl_2	99
4) Cracarea diclor-etanului	
conversia la o trecere, %	60
randamentul, %	96

acesta este dirijat la secţia acetilenă, iar amestecul diclor-etan şi clorură de vinil, la instalaţia de separare folosită pentru clorura de vinil produsă din acetilenă şi absorbită în diclor-etan.

În tabela II.24 sînt date conversiile şi randamentele care se obţin în fiecare din fazele din procedeul descris.

În fig. II.27 este reprezentată schema propusă de firma SBA (aşa-numitul proces N.O.C.) [73].

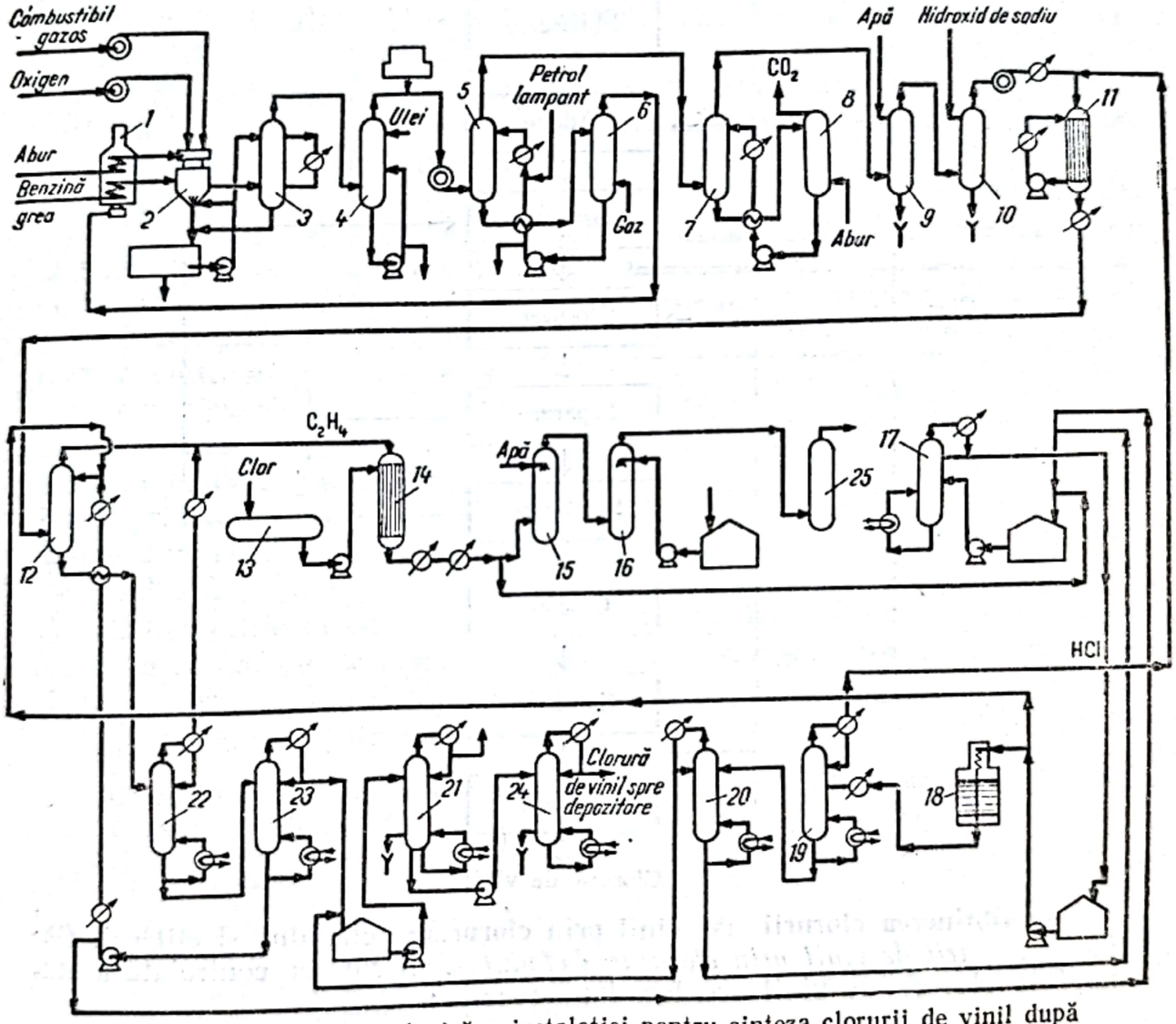
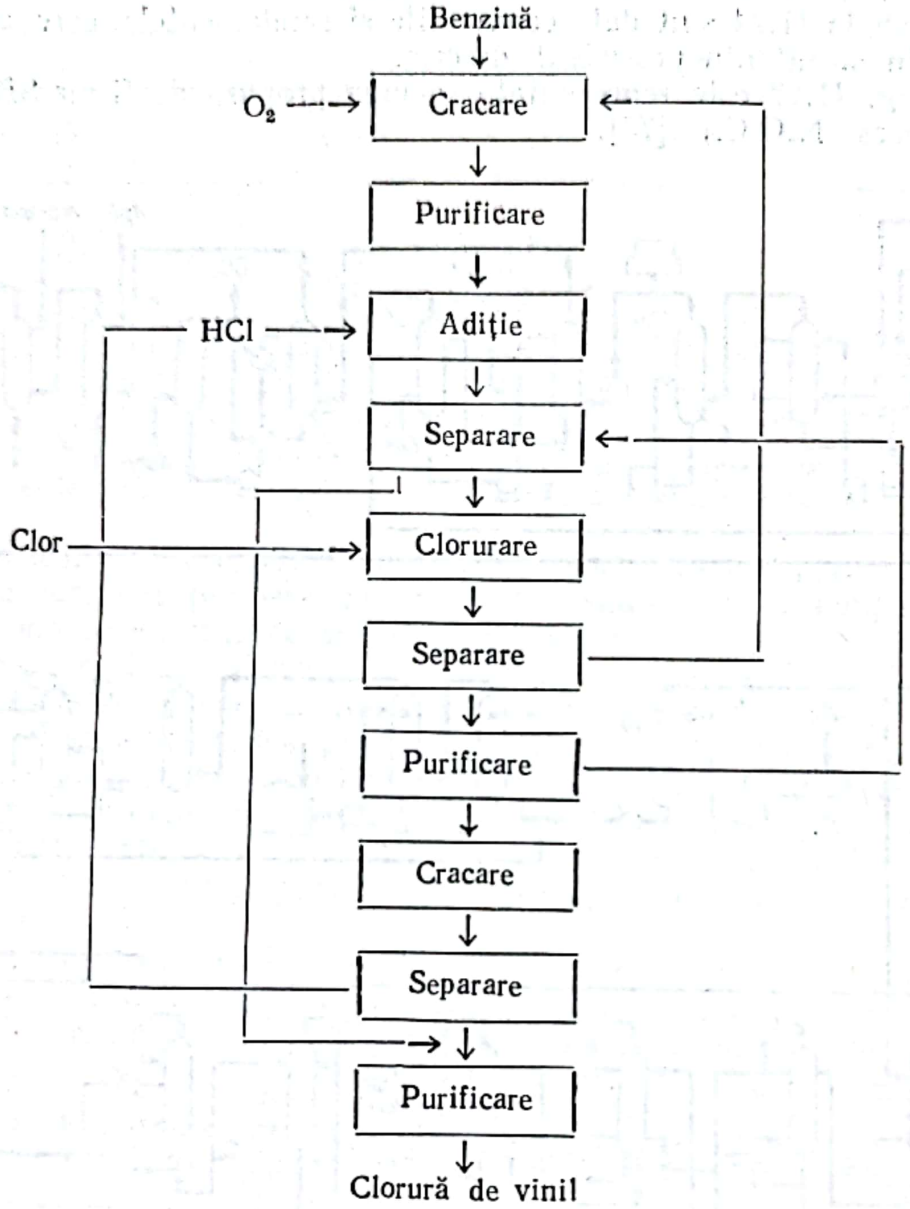


Fig. II.27. Schema tehnologică a instalaţiei pentru sinteza clorurii de vinil după procedeul SBA:

1 — cuptor pentru preîncălzire; *2* — reactor de cracare; *3, 9, 15* — coloane de spălare cu apă; *4* — coloană de spălare cu ulei; *5* — coloană de absorbţie cu petrol lampant; *6* — coloană de desorbţie din petrol lampant; *7* — coloană de desorbţie a CO_2 în NH_3; *8* — coloană de absorbţie a CO_2 din NH_3; *10, 16* — coloane de spălare cu NaOH; *11* — reactor pentru clorură de vinil; *12, 19* — coloane de absorbţie a clorurii de vinil; *13* — rezervor pentru clor; *14* — reactor de sinteză a diclor-etanului; *17, 24* — coloane de distilare; *18* — reactor pentru cracarea diclor-etanului; *20* — coloană de separare a diclor-etanului; *22, 23* — coloane de absorbţie a clorurii de vinil; *21* — coloană de degazare a clorurii de vinil; *25* — coloană de absorbţie a clorului.

O altă variantă a procesului este cea a firmei Kureha-Chiyoda (Japonia), pentru care schema de fabricaţie este următoarea:



4) **Obţinerea clorurii de vinil prin clorurarea etanului şi etilenei.** *Obţinerea clorurii de vinil prin clorurarea etanului.* Clorurarea controlată a etanului la clorură de vinil are loc după reacţia:

$$C_2H_6+2Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl+3HCl$$

După unele date din literatura de specialitate [88] se pare că reacţia se aplică şi în industrie.

Reacţia se execută la 450—600°C, cu raporturi molare etan: clor de 1 : 1,3 —1,9, în reactoare cu raportul lungime: diametru circa 7 şi la timp de contact de 0,5 s.

Clorurarea etanului la mono- și diclor-etan și dehidroclorurarea diclor-etanilor la clorură de vinil are loc în zone de reacție adiacente într-un reactor cu catalizator în strat fluidizat. Căldura de reacție a clorurării suplinește consumul de căldură al reacției endoterme de cracare. Diclor-etanii în exces se recirculă. Se obține astfel simultan clorură de etil și clorură de vinil [89].

La 500—600°C la un raport etan : clor de 1 : 2,3—2,7, în prezența unui diluant inert, se pot obține amestecuri de clorură de vinil — clorură de viniliden [90].

Obținerea clorurii de vinil prin clorurarea etilenei. Deși procesul este aparent simplu, realizarea sa tehnică este complicată, din cauza reacțiilor secundare atît de adiție cît și de substituție.

Tabela II.25

Randamente obținute la clorurarea etilenei

Temperatura, °C	Randamentul în diclor-etan, %	Randamentul în clorură de vinil, %
200	83,4	16,6
284	50	50
400	16,7	83,3
500	7	93

După cum se vede din tabela II.25, la 400°C predomină produsele nesaturate de substituție.

Gazele preîncălzite se amestecă în reactor, cu timp de staționare de circa 1 s; se recomandă exces de etilenă și viteze superioare de curgere [7]. Îndepărtarea căldurii de reacție se realizează prin diluarea reactanților; se indică alternativ și introducerea ambilor reactanți la 25°C, reacția avînd loc la 325°C.

Dificultățile procesului se datoresc în special transferului de căldură. Reacțiile secundare de clorurare distructivă complică mult operarea, separîndu-se negru de fum și formîndu-se produși de clorurare avansată.

În condițiile următoare:

Concentrația în etilenă a hidrocarburilor, %	98
Concentrația clorului, %	100
Temperatura, °C;	
— etilenei la intrarea în vasul de amestec	400
— clorului la intrarea în vasul de amestec	20
— gazelor în zona de reacție	475—490
— gazelor la ieșirea din reactor	385
Viteza, m/s:	
— gaze în duzele de clor și etilenă	200
— flux în zona de reacție	8—10

procesul poate fi realizat cu randament de 65—67%.

Rezultatele care se obţin la fabricarea clorurii de vinil prin clorurarea etilenei sînt date în tabela II.26 [88].

Tabela II.26

Obţinerea clorurii de vinil prin clorurarea etilenei

Debitul de gaze m³/h		Raportul	Compoziţia gazelor de reacţie % vol.					Randamentul în clorură de vinil şi suma: $C_2H_3Cl + C_2H_2Cl_2$ % faţă de cea teoretică			
								faţă de Cl_2		faţă de C_2H_4	
C_2H_4 100 %	Cl_2 100 %	$C_2H_4:Cl_2$ volume	C_2H_4	HCl	C_2H_3Cl	$C_2H_2Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_3Cl	$C_2H_3Cl + C_2H_2Cl_2$	C_2H_3Cl	$C_2H_3Cl + C_2H_2Cl_2$
66	8,8	7,5	78,6	10,8	8,41	1,18	1,01	70,6	80,6	79,4	90,0
66	8,8	7,5	80,1	9,91	6,73	1,59	1,67	56,2	69,3	70,5	87,1
66	8,8	7,5	78,6	10,7	7,12	1,81	1,77	59,2	74,4	63,7	79,4
66	8,8	7,5	78,6	10,8	8,35	1,26	0,99	70,0	80,4	78,9	90,7
66	9,4	7,0	76,8	11,35	7,25	2,04	2,61	56,7	72,6	55,5	71,1
66	10,0	6,6	74,5	14,4	6,62	4,02	0,46	50,0	80,7	52,2	84,0
66	12,0	5,5	71,9	16,3	6,3	5,03	0,43	40,8	73,2	47,2	85,3
66	12,0	6,5	72,1	16,4	5,5	5,40	0,6	35,6	70,5	42,6	84,6

Prin realizarea reacţiei de clorurare în medii de săruri topite (topitură de $KCl - CaCl_2$ sau $KCl - ZnCl_2$) [91], la următoarele compoziţii ale topiturii, în %:

— KCl	35,9
— $CaCl_2$	64,1
concentraţia etilenei, % min.	98
concentraţia clorului, %	98—100
conţinutul în oxigen, %	0,2
temperatura de reacţie, °C	390—400
raportul $C_2H_4 : Cl_2$	2,5 : 1
viteza de volum (la 1 l săruri), l/l · h	600

transferul de căldură se ameliorează. Pentru 1 t clorură de vinil se consumă 1,9 t clor şi 0,6 t etilenă şi se obţin 0,3 t acid clorhidric.

Simultan se formează clorură de viniliden (10—12%, 150 kg/t clorură de vinil), diclor-etan (7—10%, 100 kg/t clorură de vinil) şi policloruri superioare (7—10%).

Schema tehnologică a instalaţiei este reprezentată în fig. II.28.

În alte variante se indică folosirea de catalizatori de cărbune activ impregnat cu 10—25% $CaCl_2$ sau $SrCl_2$, la 300—325°C, cu încărcări de

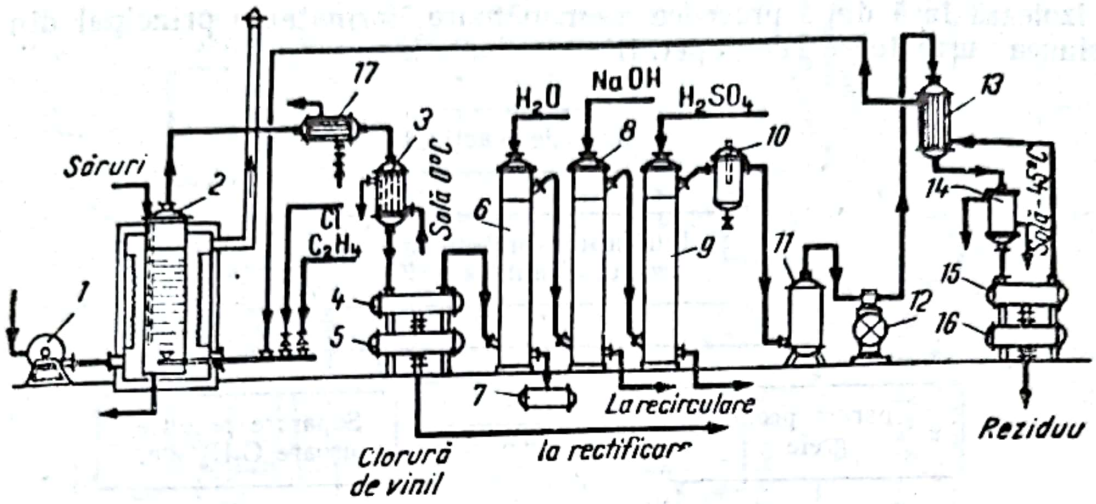


Fig. II.28. Schema instalaţiei de fabricare a clorurii de vinil prin clorurarea etilenei în mediu de săruri topite:

1 — suflantă; *2* — reactor; *3* — condensator; *4* — separator de gaze; *5* — recipient pentru produse organice clorurate; *6, 8, 9* — coloane de spălare; *7* — recipient pentru acid clorhidric; *10* — vas intermediar; *11* — vas tampon; *12* — compresor; *13* — schimbător de căldură; *14* — condensator; *15* — separator de gaze (4 at); *16* — recipient; *17* — răcitor.

amestec egal etilenă — clor de 20—30 l/l catalizator · h folosind etilenă diluată [92, 93].

Prezenţa unor cantităţi controlate de diclor-etan evită formarea produşilor de adiţie [94].

5) **Separarea şi purificarea clorurii de vinil.** Gazele care rezultă din procedeele de sinteză ale clorurii de vinil descrise anterior au compoziţie diferită (tabela II.27) în funcţie de procedeul aplicat. Clorura de vinil pură

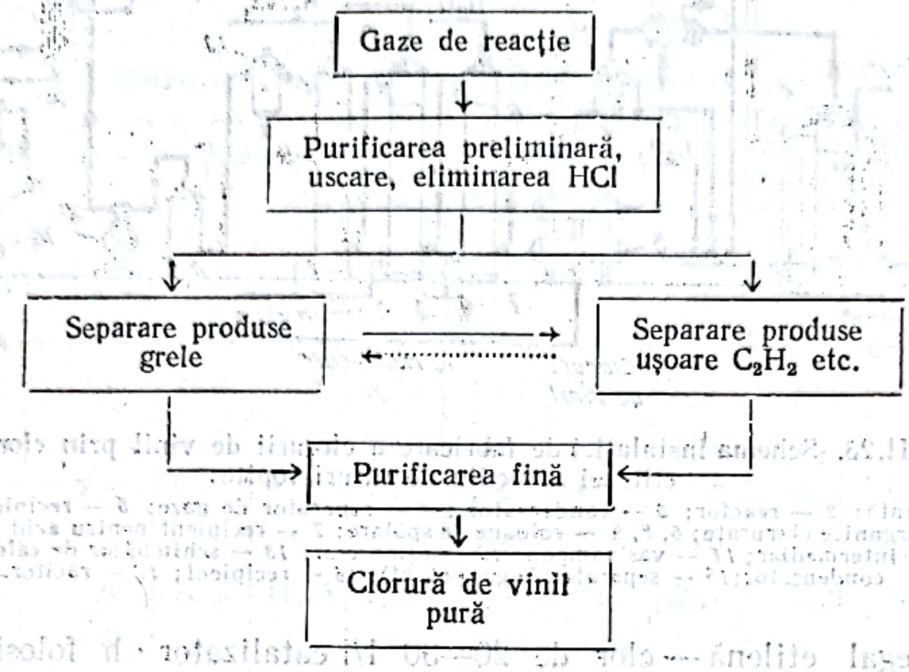
Tabela II.27

Compoziţia clorurii de vinil brute

Componentul	Procedeul		
	Hidroclorurarea acetilenei	Dehidroclorurarea diclor-etanului	
		Fază lichidă	Fază gazoasă
Clorură de vinil, %	80	85—90	59,5
1,1-Diclor-etan, %	—	4—6	—
1,2-Diclor-etan, %	—	—	40
Alţi produşi cu temperatură de fierbere înaltă, %	—	—	0,5
Acetaldehidă, %	0,2	—	—
Acetilenă, %	0,5	0,2—0,8	—
Apă, %	1,5 [1])	0,5—0,6	—
$H_2 + N_2$, %	5—7	—	—

[1]) Exprimată în g/m³

se izolează însă după procedee asemănătoare, formate în principal din succesiunea următoare de operații:



Rectificarea clorurii de vinil în vederea purificării finale se poate realiza în două variante:

— la temperatură joasă și presiune normală;

— la temperatură ambiantă și presiune înaltă.

Criteriile de alegere a unuia dintre cele două procedee sînt legate mai mult de disponibilitatea și de prețul utilităților și mai puțin de considerente tehnice. Puritatea finală care poate fi atinsă este foarte apropiată, dar rectificarea la temperaturi joase poate asigura o clorură de vinil cu o puritate superioară.

Separarea clorurii de vinil la temperaturi joase și presiune normală. Instalația este reprezentată în fig. II.29.

Gazele de reacție rezultate din reactoarele de sinteză conțin, în afară de clorură de vinil și acid clorhidric, acetilenă, acetaldehidă, diclor-etan, gaze inerte etc.

Preliminar purificării este necesară îndepărtarea acidului clorhidric, operație care se execută prin spălarea cu apă urmată de uscarea amestecului de gaze deoarece, în prelucrările ulterioare care se bazează pe lichefierea clorurii de vinil la temperaturi joase (—15°C), prezența umidității ar provoca înghețarea aparatelor.

Din reactor, gazele cu temperatura cuprinsă între 80 și 200°C, în funcție de poziția zonei de reacție, întră într-un turn de adsorbție cu cărbune activ care are rolul de a reține clorura de mercur antrenată de curentul de gaze din reactor. Din turnul de adsorbție, gazele sînt introduse la baza coloanei 2 de absorbție a acidului clorhidric în apă.

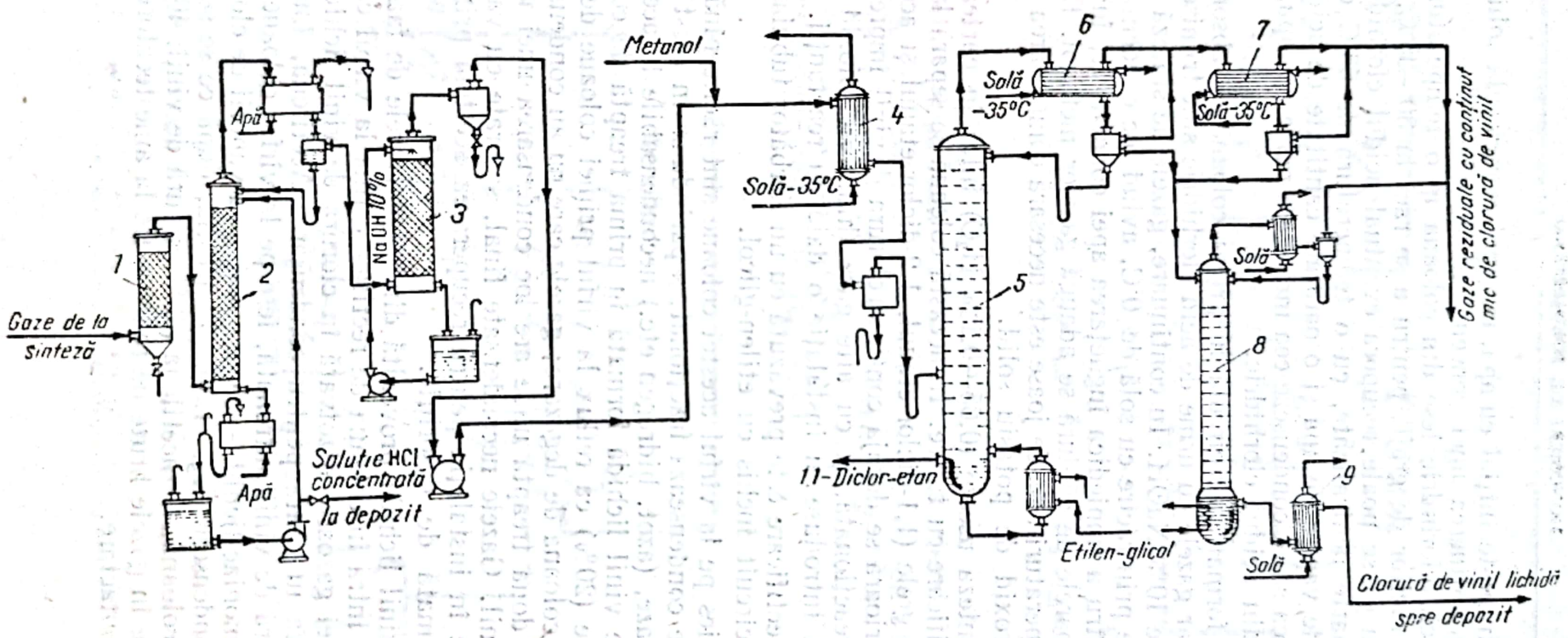


Fig. II.29. Schema instalației pentru separarea clorurii de vinil la temperatură joasă:

1 — turn de adsorbție; *2* — coloană de spălare cu apă; *3* — coloană de neutralizare cu hidroxid de sodiu; *4, 6, 7* — condensatoare pentru clorura de vinil; *5* — coloană pentru separarea reziduurilor grele; *8* — coloană pentru degazarea acetilenei; *9* — răcitor pentru clorura de vinil pură.

Scanned with OKEN Scanner

Coloana se stropeşte iniţial cu apă, iar apoi se recirculă soluţia de acid clorhidric pînă la obţinerea unei concentraţii de 26—28%.

Soluţia de acid clorhidric iese din coloană la o temperatură de 60°C şi trece printr-un răcitor de grafit pentru a se răci la 30—35°C, după care este evacuată; din ea se poate recupera eventual acidul clorhidric.

Gazele, în parte neutralizate, cu o temperatură de 55°C care conţin o cantitate mare de vapori de apă şi o oarecare cantitate de acid clorhidric sînt răcite pentru ca să se condenseze cea mai mare parte din apă, împreună cu o bună parte din acidul clorhidric.

Condensatul format se recirculă în prima coloană de absorbţie a acidului clorhidric, iar gazele cu urme de acid clorhidric sînt trimise la neutralizare cu soluţie de 10% NaOH. În continuare, gazele de sinteză sînt supuse operaţiei de uscare prin răcire cu solă de 0°C, avînd loc condensarea practic totală a apei. Pentru a împiedica îngheţarea apei condensate, înainte de intrare în schimbătoarele de căldură se adaugă gazelor metanol. Dacă răcirea nu se face la temperaturi atît de joase este necesară completarea uscării prin trecere peste hidroxid de potasiu solid.

Gazele de sinteză uscate (0,05—0,1% H_2O) intră în partea inferioară a coloanei de rectificare cu talere. În această coloană se separă la bază fracţiunea cu produse grele (1,1-diclor-etanul, 1,2-diclor-etanul şi acetaldehida), iar la partea superioară se degajă continuu clorura de vinil împreună cu acetilena rămasă nereacţionată, şi cu alte gaze (hidrogen, bioxid de carbon, azot) care au fost introduse în instalaţie o dată cu reactanţii.

Coloana de rectificare este prevăzută cu un fierbător tubular, iar încălzirea are loc în circuit închis cu etilen-glicol.

Gazele care ies pe la vîrful acestei coloane sînt răcite pînă la —30°C; clorura de vinil se condensează fracţionat, separîndu-se în acest fel de acetilenă şi celelalte gaze, (azot, hidrogen etc.) necondensabile la această temperatură. Clorura de vinil lichidă formată în prima treaptă de condensare se reîntoarce în parte (20%) ca reflux la vîrful primei coloane de rectificare, iar restul trece la coloana de degazare; gazele care nu au condensat în prima treaptă trec în a doua treaptă unde are loc condensarea unei noi cantităţi din clorura de vinil. Gazele necondensate final, saturate cu vapori de clorură de vinil trec în instalaţia pentru recuperarea acesteia prin spălare cu triclor-etilenă, urmată de desorbţie.

Clorura de vinil lichidă provenită din separatoarele de faze ale treptelor de condensare intră în coloana de rectificare fină la vîrful căreia are loc separarea acetilenei gazoase, dizolvată în clorura de vinil lichidă la temperatura şi presiunea utilizată pentru condensare. Acetilena, împreună cu o cantitate de clorură de vinil antrenată, iese pe la vîrful coloanei (la —20°C) şi este răcită cu amoniac lichid (—35°C), pentru ca vaporii de clorură de vinil antrenaţi să se condenseze (fig. II.30, *a*); aceştia, după ce se separă de acetilenă, reintră în coloană, iar acetilena (60% clorură de vinil, 40% acetilenă) este recirculată fie în gazele brute de reacţie, fie la amestecătorul iniţial, de unde trece la contactare.

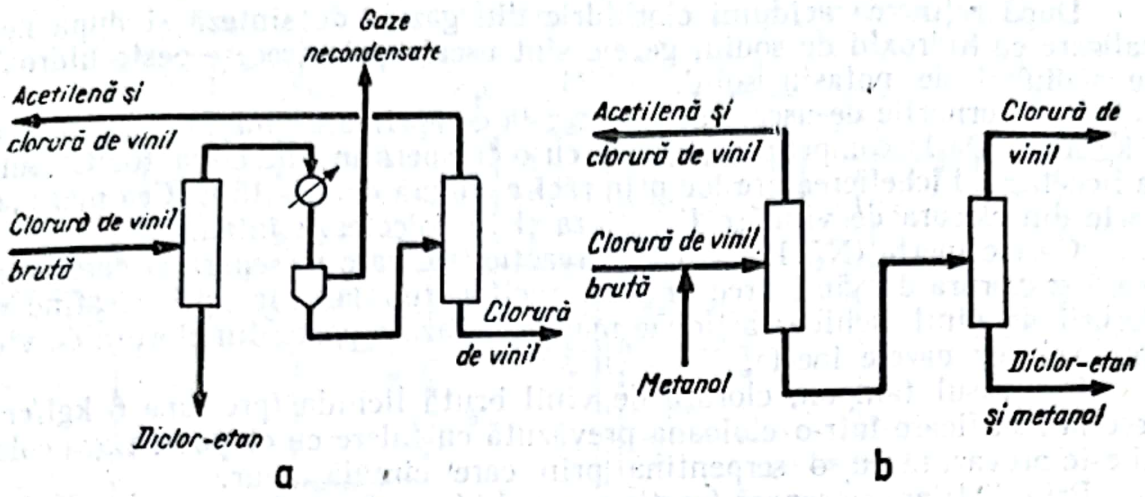


Fig. II.30. Scheme ale instalaţiei de distilare a clorurii de vinil.

De la baza coloanei de degazare încălzită la —13°C cu etilen-glicol, clorura de vinil, după răcire la —30°C, se depozitează.

Ultimele două coloane de separare, cea de reziduu şi cea de degazare a acetilenei pot fi aşezate şi în ordine inversă (fig. II. 30, *b*).

Separarea clorurii de vinil la temperatură ambiantă şi presiuni înalte. Instalaţia este reprezentată în fig. II.31.

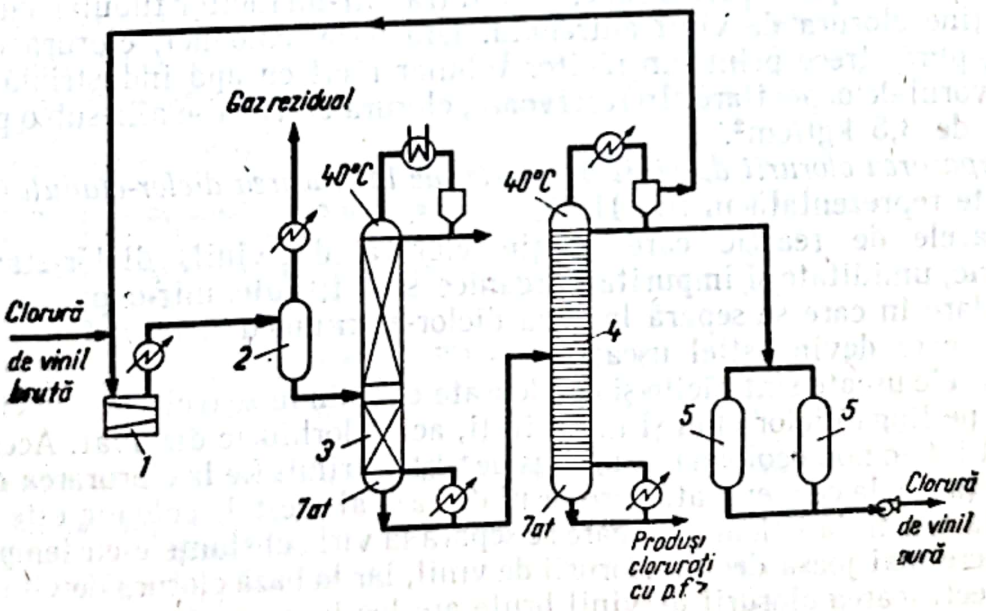


Fig. II.31. Schema instalaţiei de separare şi rectificare sub presiune a clorurii de vinil:

1 — turbocompresor; *2* — separator de faze; *3* — coloană de degazare; *4* — coloană de rectificare; *5* — recipiente de colectare.

După reţinerea acidului clorhidric din gazele de sinteză şi după neutralizare cu hidroxid de sodiu, gazele sînt uscate prin trecere peste hidroxid de sodiu şi de potasiu solid.

Din turnurile de uscare gazele trec la comprimare pînă la o presiune de 6 kgf/cm². De la comprimare, gazele cu o temperatură de circa 100°C intră la lichefiere. Lichefierea are loc prin răcire cu apă de 10—15°C. Cea mai mare parte din clorura de vinil se lichefiază şi se colectează într-un vas tampon.

Gazele inerte (N_2, H_2, C_2H_2) nereacţionate care se separă şi care antrenează şi clorura de vinil trec într-un răcitor tubular răcit prin destinderea clorurii de vinil lichide; astfel se mai lichefiază o parte din clorura de vinil antrenată cu gazele inerte.

Din vasul tampon, clorura de vinil brută lichidă (presiune 6 kgf/cm²) trece la rectificare într-o cloloană prevăzută cu talere cu clopote. Baza coloanei este prevăzută cu o serpentină prin care circulă abur.

Prin distilare se separă fracţiunea de hidrocarburi clorurate cu temperatură de fierbere mai înaltă, în special 1,1-diclor-etanul, care la această presiune fierbe la 132°C

Hidrocarburile clorurate se separă şi rămîn în blaza coloanei, care lucrează la o temperatură de 70°C, în timp ce clorura de vinil părăseşte coloana pe la partea superioară, la maximum 45°C.

Clorura de vinil sub formă gazoasă se lichefiază într-un răcitor tubular şi o parte se întoarce ca reflux în coloană, iar restul intră într-o altă coloană în care se destinde de la presiunea de 6 kgf/cm². Prin această destindere se produce o vaporizare a gazelor inerte şi eliminarea lor. Baza acestei coloane este prevăzută cu serpentină de încălzire cu apă caldă de circa 35°C. Gazele inerte care părăsesc coloana pe la partea superioară intră într-un răcitor tubular cu scopul de a reţine clorura de vinil antrenată. Din baza coloanei, clorura de vinil lichidă, pură, trece printr-un răcitor tubular răcit cu apă industrială şi apoi la rezervorul de depozitare. În rezervoare, clorura de vinil se află sub o presiune de azot de 3,5 kgf/cm².

Separarea clorurii de vinil provenite de la cracarea diclor-etanului. Instalaţia este reprezentată în fig. II.32.

Gazele de reacţie care conţin clorură de vinil, diclor-etan, acid clorhidric, umiditate şi impurităţi organice sînt trecute într-o primă coloană de distilare în care se separă la bază diclor-etan umed şi la vîrf toţi ceilalţi produşi, care devin astfel uscaţi.

Gazele uscate sînt răcite şi condensate obţinîndu-se o clorură de vinil care conţine pe lîngă diclor-etan şi impurităţi, acid clorhidric dizolvat. Acesta este desorbit într-o nouă coloană ca produs de vîrf şi trimis fie la clorurarea oxidativă directă, fie la cea separată. Produsul de bază al acestei coloane este răcit şi trecut la o a treia coloană, în care se separă la vîrf substanţele cu temperatură de fierbere mai joasă decît a clorurii de vinil, iar la bază clorură de vinil brută.

Rectificarea clorurii de vinil brute are loc în a patra coloană, prin vîrful căreia este debitată clorura de vinil pură.

Produsul de bază al coloanei de clorură de vinil pură, format din diclor-etan şi clorură de vinil este recirculat la prima coloană.

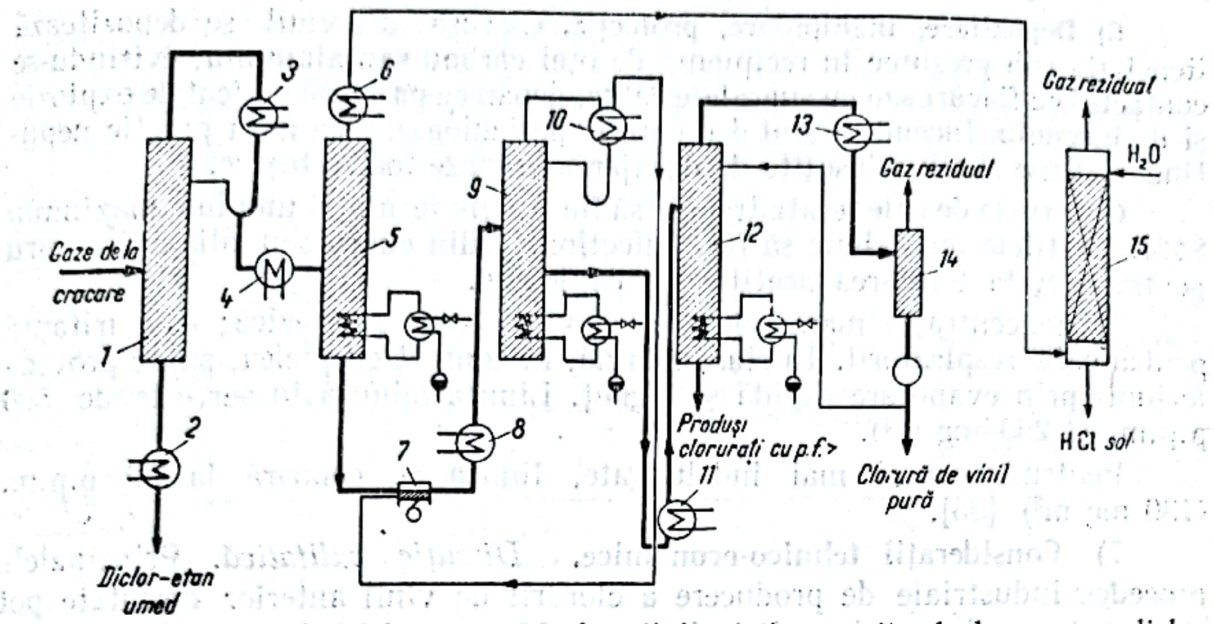


Fig. II.32. Schema instalaţiei de separare a clorurii de vinil provenite de la cracarea diclor-etanului:

1 — coloană de recuperare a diclor-etanului umed; *2* — răcitor pentru diclor-etan umed; *3, 4, 6, 8, 10, 11, 13* — răcitoare-condensatoare; *5* — coloană pentru desorbţia acidului clorhidric; *7* — compresor; *9* — coloană pentru separarea componentelor uşoare; *12* — coloană pentru rectificarea clorurii de vinil; *14* — separator de faze; *15* — coloană pentru absorbţia acidului clorhidric.

Separarea clorurii provenită prin dehidroclorurarea alcalină a diclor-etanului. Clorura de vinil brută rezultată de la dehidroclorurarea alcalină a diclor-etanului are o separare îngreuiată de prezenţa în cantităţi relativ mari a diferiţilor compuşi halogenaţi şi a metanolului (v. şi fig. II. 26).

Clorura de vinil se prezintă sub formă de lichid incolor, clar ca şi apa, are mirosul pur eteric, slab dulceag şi următoarele caracteristici.

Clorură de vinil obţinută la cracarea diclor-etanului

conţinutul în acetilenă, p.p.m. max.	2,5
conţinutul în acid clorhidric, p.p.m. max.	5
conţinutul în aldehide, p.p.m. max.	5
conţinutul în fier, p.p.m. max.	0,2
conţinutul în sulf, p.p.m. max.	5
conţinutul în nevolatile, % greut. max.	0,05
conţinutul în apă, % greut. max.	0,03
aciditatea (HCl), p.p. m. max.	5

Clorură de vinil obţinută prin hidroclorurarea acetilenei

reziduu la evaporare, %	0,001
conţinutul în acetilenă, %	0,009
conţinutul în acid clorhidric, %	0,009
conţinutul în aldehide, %	0,005
conţinutul în componente cu temperatură de fierbere mai înaltă, % max.	0,005
conţinutul în componente anorganice, %	0,005
conţinutul în oxigen	lipsă în măsura maximă posibilă

6) **Depozitare, manipulare, protecţie.** Clorura de vinil se depozitează lichefiată sub presiune în recipiente de oţel carbon sau aluminiu, evitîndu-se contactul cu flăcări sau cu suprafeţe calde, deoarece prezintă pericol de explozie şi de incendiu. Incendiile sînt deosebit de periculoase, cele mari practic neputînd fi stinse şi fiind însoţite de degajarea de gaze foarte toxice.

Cisternele de cale ferată trebuie să fie izolate termic şi umplute maximum 84%. Ventilele nu trebuie să fie confecţionate din cupru sau aliaje de cupru pentru a evita formarea acetilurilor explozive.

În concentraţie mare, clorura de vinil, este anestezică; este iritantă pentru căile respiratorii. În stare lichidă, în contact cu pielea, poate provoca leziuni prin evaporare rapidă şi îngheţ. Limita admisă în aer este de 500 p.p.m. (1 290 mg/m^3).

Pentru expuneri mai îndelungate, limita se coboară la 50 p.p.m. (130 mg/m^3) [95].

7) **Consideraţii tehnico-economice.** *Discuţie calitativă.* Principalele procedee industriale de producere a clorurii de vinil anterior discutate pot fi grupate conform schemei de la pag. 379.

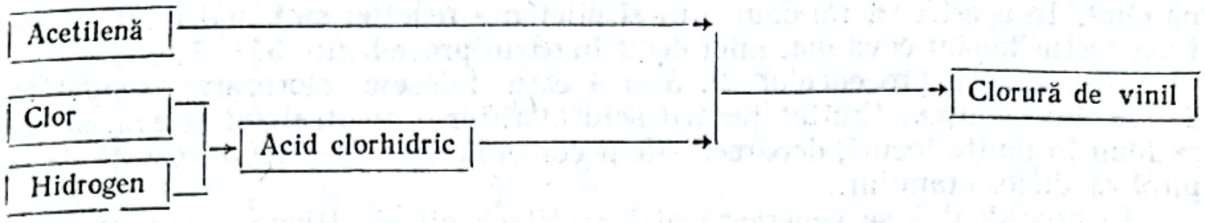
Primul procedeu de hidroclorurare a acetilenei îşi păstrează inportanţa atît singur cît şi cuplat în alte reacţii. Avantajele acestui procedeu sînt: aparatură simplă, randamente mari, consum mic de energie electrică. Economicitatea procedeului este determinată de preţul de cost al acetilenei.

În procedeele 2, 3, 4 şi în care are loc cracarea diclor-etanului la clorură de vinil, numai jumătate din cantitatea de clor apare în produsul final. Din punct de vedere economic este necesară recuperarea clorului din acidul clorhidric produs. În prezent prin transformarea diclor-etanului în clorură de vinil se produce circa 40% din întreaga producţie de clorură de vinil. Avantajele acestei transformări constau în productivitate şi randamente mari. Instalaţiile respective sînt însă complexe, reactoarele necesită oţeluri inoxidabile, consumul de clor este relativ mare şi se impune o puritate avansată a reactanţilor. Dacă piroliza diclor-etanului se efectuează în prezenţa de catalizatori, atunci investiţiile se măresc datorită instalaţiei de preparare a catalizatorului.

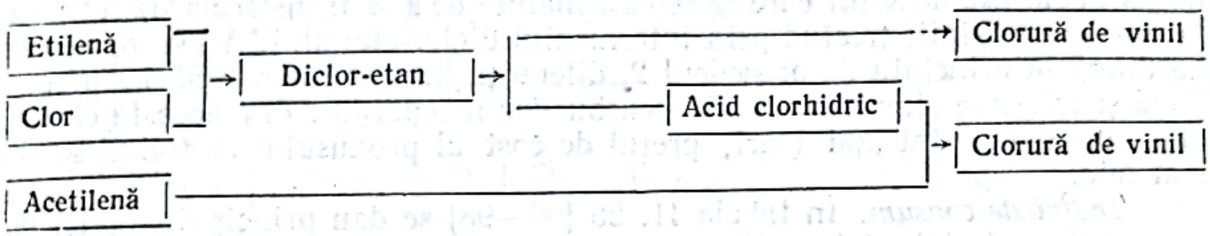
În procedeul 2, clorul „pierdut" este recuperat sub formă de clorură de vinil prin reacţia acidului clorhidric cu acetilenă. În acest procedeu, pentru 1 t clorură de vinil sînt necesare 0,460—0,470 t etilenă şi 1,200 t clor. Din acestea se formează ca produs secundar circa 0,600 t acid clorhidric diluat, care combinat cu 0,450 t acetilenă formează în plus 1 t clorură de vinil.

În procedeele 3 şi 4 se recuperează clorul din acidul clorhidric cu catalizatori tip Deacon, făcîndu-l disponibil pentru reacţia cu etilenă proaspătă.

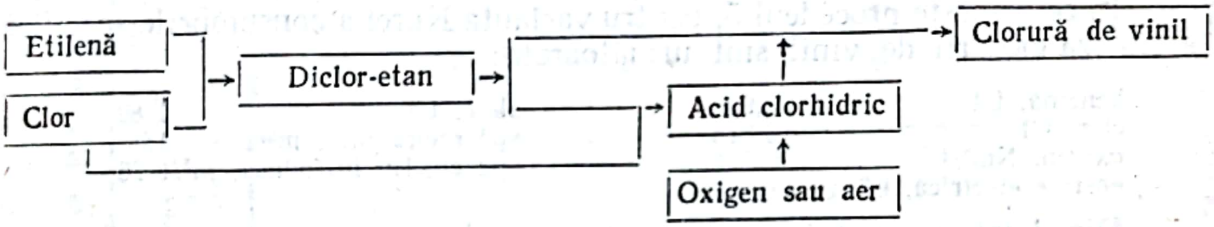
Procedeul 4 diferă de procedeul 3, prin faptul că acidul clorhidric este oxidat la clor în prezenţa etilenei, astfel încît aceasta este clorurată de clorul



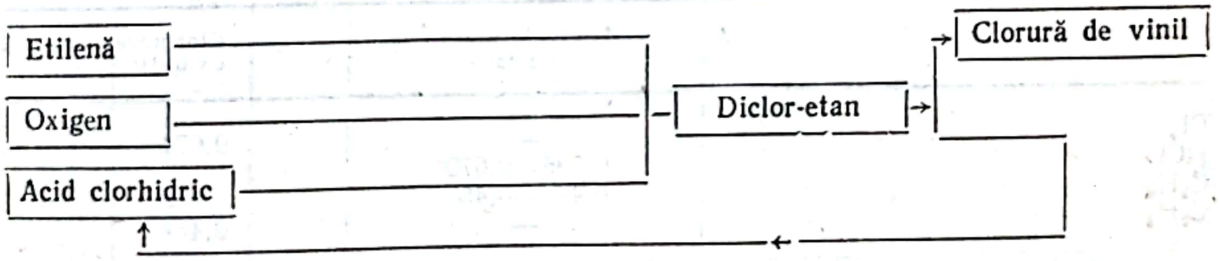
Procedeul 1



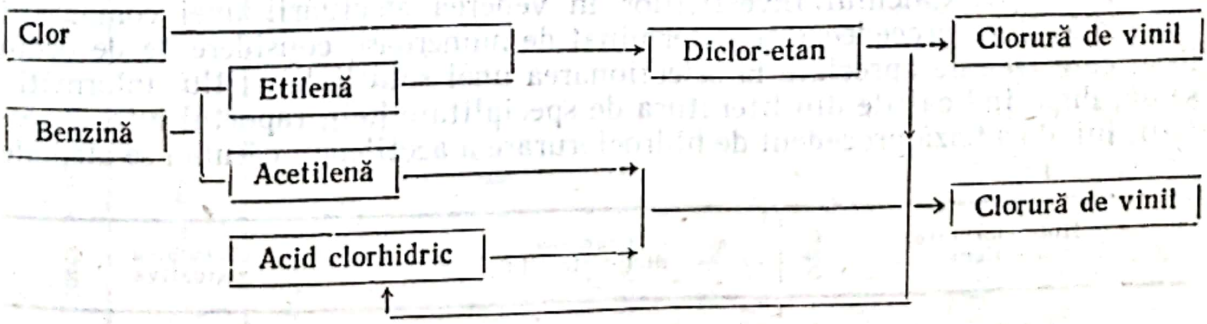
Procedeul 2



Procedeul 3



Procedeul 4



Procedeul 5

născînd. În acest caz, randamentul și eficiența reacției sînt mai mari, astfel încît costurile sînt ceva mai mici decît în cazul procedeului 3.

Importanța procedeelor 2, 3 și 4 care folosesc clorurarea oxidativă derivă din debușeul limitat pentru acid clorhidric, neutralizat și evacuat ca reziduu în multe locuri, deoarece este necomercializabil așa cum rezultă de la piroliza diclor-etanului.

În procedeul 5 se generează atît acetilenă cît și etilenă, prin cracarea unei fracțiuni de benzină; fără a separa cei doi intermediari acetilena se transformă în clorură de vinil care se separă înainte de a se transforma, iar etilena în clorură de vinil, trecînd prin intermediul diclor-etanului. Acest procedeu nu diferă în principiu de procedeul 2, diferența între ele constînd în prepararea și folosirea simultană a hidrocarburilor neseparate; din această cauză, deși investițiile sînt mai mari, prețul de cost al produsului ar trebui să fie mai mic.

Indici de consum. În tabela II. 28 [96—98] se dau principalii indici de consum de materiale și de utilități pentru unele procedee de fabricare a clorurii de vinil.

În ce privește procedeul 5, pentru varianta Kureha consumurile specifice la sinteza clorurii de vinil sînt următoarele:

benzină, t/t	0,930	abur, t/t	1,89
clor, t/t	0,615	apă recirculată, m³/t	156
oxigen, Nm³/t	622	apă efectiv introdusă, m³/t	76
energie electrică, kWh/t	0,219		

Din datele prezentate merită să fie comparate procedeele de hidroclorurare a acetilenei și de clorurare oxidativă:

t/t	Hidroclorurare C_2H_2	Clorurare oxidativă
Cl_2	—	0,674
HCl	0,596—0,670	—
C_2H_2	0,424—0,450	—
C_2H_4	—	0,484

care reliefează avantajul potențial al ultimului procedeu, ținînd seama de prețul astăzi sensibil mai mic al etilenei față de acetilenă,

Investiții. Calculul investițiilor în vederea efectuării unei comparații între diferitele procedee este determinat de numeroase considerente de ordin local care trebuie apreciate la selecționarea unei soluții. Cu titlu informativ se dă, după indicațiile din literatura de specialitate [99], raportul între investiții, luînd ca bază procedeul de hidroclorurare a acetilenei, căruia i se atribuie valoarea 1:

Hidroclorurarea acetilenei	Cracarea diclor-etanului	Clorurarea oxidativă
1,0	1,17	1,40

Tabela 11.28

Indici de consum de materiale şi utilităţi pentru 1 t clorură de vinil în unele procedee de fabricare a clorurii de vinil

Materiale şi utilităţi	Procedeul mixt, $C_2H_2 + C_2H_4$	Dehidroclorurarea alcalină a diclor-etanului	Piroliza diclor-etanului		Hidroclorurarea acetilenei	Clorurarea oxidativă, conform procedeului 3
			ca atare	inclusiv sinteza		
Materiale						
Diclor-etan, t	—	1,950	1,600 — 1,850	—	—	—
Metanol, t	—	0,092	—	—	—	—
NaOH 92%, t	—	0,820	0,020	—	—	—
C_2H_2 99,8%, t	0,220	—	—	—	0,424—0,450	—
Cl_2, t	0,630	—	0,007	1,205	—	0,674—0,76[2])
HCl 99,8%, t	—	—	—		0,596—0,670	—
Cărbune activ	—	—	0,0001	—	1,000—3,300	—
HgCl, kg	—	—		—	1,200	—
KOH, kg	—	—	—	—	11,500	—
C_2H_4 99%, t	0,330	—	—	0,476		0,484—0,530
Subproduse						
HC, t	—	—	3,000 [1])	0,590	—	—
Utilităţi						
Energie electrică, kWh		93	56,50	154—250	26—46	214—275
Apă de răcire 27 °C, m³		165	61,0	236—360	80—175,2	257—400
Abur, t		2,27	1,4	2,12—5,5	0,51	1,53—6
Frig (—20°C), kcal/10³		1 000	530	200	335	250

[1]) Sub formă de soluţie 30%
2) Clorul poate fi înlocuit parţial sau total cu cantitatea corespunzătoare de acid clorhidric.

Scanned with OKEN Scanner

Costuri de producţie şi preţ de cost. Dificultăţi similare se ivesc în efectuarea calculului costurilor de producţie şi a preţului de cost a clorurii de vinil rezultate prin procedeele prezentate. Costul materialelor, al energiilor şi al transformării variază simţitor cu un număr de factori locali astfel încît între procedee ca atare nu se poate face o comparaţie, înaintea unei concretizări la o situaţie locală dată. De aceea, numai cu scop informativ se indică după datele din literatura de specialitate [100] costurile de producţie pentru cele cinci procedee luînd ca bază procedeul de hidroclorurare a acetilenei (tabela II. 29).

Tabela II.29

Costuri relative de producţie pentru procedeele de sinteză a clorurii de vinil

Costuri relative	Procedeul				
	1	2	3	4	5
Materii prime	100	73,5	70,0	65,0	43,4
Utilităţi	100	250	150	150	200
Salarii	100	150	45	45	150
Amortizare	100	192	150	158	350

Deşi la selecţionarea unui procedeu, dintre cele cinci considerate, trebuie să se ia în considerare toate elementele care participă la stabilirea preţului de cost, s-a constatat că un factor determinat este raportul dintre costul etilenei şi cel al acetilenei. Pornindu-se de la acest fapt şi luînd ca bază cazul unei unităţi de capacitate determinată se poate construi un grafic ca cel reprezentat în fig. II. 33 [101]. Dreapta conţinută în grafic reprezintă „un loc de rentabilitate egală". Coordonatele unui punct de pe dreaptă reprezintă preţul etilenei şi al acetilenei pentru care se obţine rentabilitate egală, în cazul instalaţiei considerate. Comparaţia se face între procedeele de hidroclorurarea acetilenei şi cracarea diclor-etanului însoţită de clorurarea oxidativă a acidului clorhidric rezultat. Dacă preţul etilenei şi al acetilenei, care sînt în competiţie pentru selecţionarea unuia dintre procedee, duc la un punct în diagramă situat pe dreaptă, rezultă că procedeele sînt echivalente din punct de vedere economic; dacă punctul este situat în afara dreptei, unul dintre procedee este mai favorabil economic.

O analiză mai aprofundată arată că dacă se dispune şi de etilenă şi de acetilenă la preţuri corespunzătoare punctelor de pe dreaptă este de preferat procedeul mixt, decît un procedeu bazat 100% pe etilenă sau 100% pe acetilenă. Acest lucru este reprezentat în fig. II. 34, în care sînt indicate domeniile mai avantajoase din punct de vedere economic ale procedeelor bazate pe una sau alta din materiile prime.

Graficele astfel obţinute nu pot avea valoare absolută; ele trebuie construite pentru situaţii locale.

Înainte de a se trage o concluzie finală trebuie acordată atenţie şi faptului că valorile economice calculate în tabelele prezentate nu conţin un număr

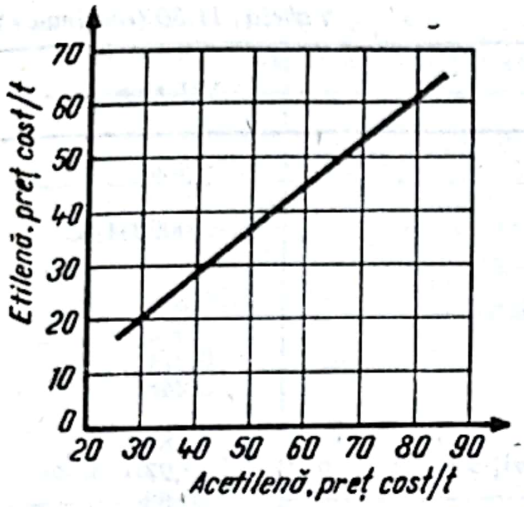


Fig. II.33. Locuri de rentabilitate egală a proceselor de sinteză a clorurii de vinil (5 000 t/an).

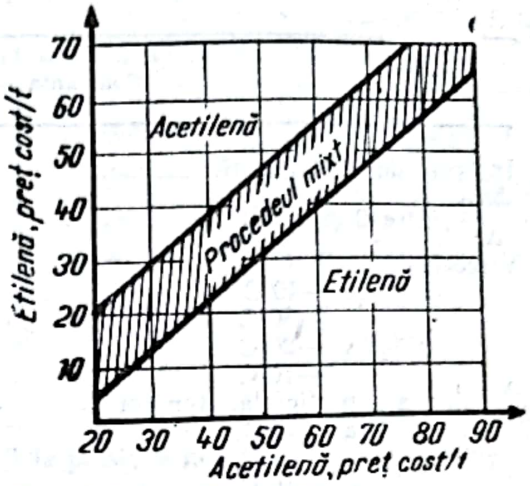


Fig. II.34. Locuri de rentabilitate egală a proceselor de sinteză a clorurii de vinil, prin procedeul „mixt".

de factori, de importanţă deosebită, dar care însă nu pot fi evaluaţi cantitativ ca de exemplu verificarea practică industrială a procedeelor, dificultăţi de operare, probleme de coroziune şi de nocivitate etc. Numai prin studierea contribuţiei tuturor factorilor, inclusiv a celor care nu pot fi măsuraţi direct, se poate lua o hotărîre valabilă din punct de vedere tehnic şi economic, în favoarea unuia sau a altuia dintre procedee.

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale clorurii de vinil sînt date în tabelele II.30—II.34.

Tabela II.30

Constantele fizice ale clorurii de vinil

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	62,50
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	—13,90 ± 0,1
Temperatura de topire, °C	—172,72
Temperatura de aprindere (vas deschis), °C	—78
Densitatea lichidului la —30°C, g/cm³	0,98343
Densitatea lichidului la temperatura normală de fierbere (la 20/20°C), g/cm³	0,9692
Densitatea vaporilor saturanţi la temperatura normală de fierbere, g/cm³	0,9121
Densitatea vaporilor (aer 1,0)	0,00301
Volumul specific al vaporilor saturanţi, cm³/g	2,15
	332

Tabela 11.30 (continuare)

Constanta	Valoarea
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,398
$\frac{\Delta n_D}{\Delta t}$ (între 0 şi 35°C)	0,000554/°C
Viscozitatea, cP	
la —40°C	0,340
—30°C	0,303
—20°C	0,274
—10°C	0,248
Tensiunea superficială, dyn/cm	
la —30°C	23,87
—20°C	22,27
—10°C	20,88
Constanta dielectrică la 17,2°C şi la frecvenţa 10	6,26
Temperatura critică, °C	158,4
Presiunea critică, at	52,2
Volumul critic, ml/g	2,70
pV/RT la	
156,5°C	0,264
25°C	0,9178
+ 13,37°C	0,9640
— 15,76°C (1 mol. vapori în echilibru cu lichid 22,414 l)	0,9652
— 73,90°C (30 mm Hg)	1,000
Limitele de explozie în aer, % mol	4—22
Temperatura de autoaprindere în aer, °C	472,22
Căldura specifică a lichidului c_p, cal/g · grd	0,38
Căldura specifică a vaporilor (c_v) la 25°C, cal/g · grd.	0,206
c_p/c_v	1,183
Căldura de ardere, kcal/mol	298,34
Căldura de vaporizare, la temperatura de fierbere,	
kcal/mol	4,1
cal/g	85,6 [102]
la 25°C, cal/g	5,735
Căldura de topire, kcal/mol	1,181
Căldura de formare la 25°C, kcal/mol	8,5 [103]
Căldura de polimerizare, kcal/mol	—23
Energia de activare la fotopolimerizare în faza gazoasă, kcal/mol	6,0
Contracţia de volum la polimerizare, %	34—35

Tabela 11.31

Variaţia căldurii de vaporizare a clorurii de vinil în funcţie de temperatură [104]

Temperatura, °C	Căldura de vaporizare, cal/g	Temperatura, °C	Căldura de vaporizare, cal/g
—20	85,7	20	80,2
—10	84,1	30	78,5
0	83,0	40	76,0
+10	81,7	50	74,4

Tabela II.32

Variaţia densităţii clorurii de vinil cu temperatura

Temperatura, °C	Densitatea, g/cm³	Temperatura, °C	Densitatea g/cm³
— 12,96	0,9692	28,11	0,8955
1,32	0,9443	39,57	0,8733
13,49	0,9223	48,20	0,8555
		59,91	0,8310

Tabela II.33

Solubilitatea clorurii de vinil în cîţiva dizolvanţi la presiune normală [56], în g/100 g

Dizolvantul	Temperatura	
	20°C	30°C
Tetraclorură de carbon	12,5	8,0
Diclor-etan	18,0	11,0
Tetrahidrofuran	39,0	23,5

Tabela II.34

Presiunea de vapori a clorurii de vinil

a) *la temperaturi joase: valori experimentale şi calculate [90]*

Presiunea, mm Hg	Temperatura, °C		Diferenţa dintre temperaturile experimentale şi calculate
	Experimental	Calculat	
785,30	— 13,00	— 13,00	0,00
765,40	— 13,64	— 13,63	— 0,01
728,55	— 14,83	— 14,83	0,00
388,92	— 29,09	— 29,08	— 0,01
188,37	— 43,37	— 43,43	0,06
91,11	— 56,04	— 55,96	— 0,08
50,77	— 64,90	— 64,93	0,03

Deviaţia standard a diferenţelor de temperatură $\sigma = 0{,}044$

b) *la temperaturi joase: valori calculate [90]*

Presiunea, mm Hg	Temperatura, °C	Presiunea, mm Hg	Temperatura, °C
1	— 107,98	60	— 62,46
5	— 93,22	100	— 54,44
10	— 85,78	200	— 42,32
20	— 77,53	400	— 28,48
40	— 68,34	760	— 13,80

Scanned with OKEN Scanner

c) *la temperaturi înalte* [90]

Presiunea, at	Temperatura, °C
2,51	10
3,39	20
4,60	30
5,76	40
7,24	50
9,12	60
11,23	70

În condiţii normale, clorura de vinil este un gaz incolor cu miros eterat.

Variaţia presiunii de vapori, în mm Hg, în funcţie de temperatură, în °K, este dată de ecuaţia [102]:

$$\lg p = 0{,}8420 - \frac{1150{,}0}{T} 1{,}75 \lg T - 0{,}002415\ T;$$

date mai recente indică ecuaţia (v. şi fig. II. 35):

$$\lg p = a + b/T + c \lg T + dT,$$

în care: $a = 0{,}8420$
$b = 1150{,}9$
$c = 1{,}75$
$d = -0{,}002415$

Variaţia densităţii în limitele —13°C la + 60°C este dată de ecuaţia:

$$d = 0{,}9471 - 0{,}001746\ t - 0{,}00000324t^2.$$

Solubilitatea clorurii de vinil în apă este de 0,11%.

Clorura de vinil formează cu metanolul un azeotrop binar care conţine 34,5% metanol şi fierbe la 58,5°C [105].

Dependenţa solubilităţii vaporilor de clorură de vinil în soluţii apoase de emulgatori, la 20—50°C şi la presiuni de la 1 at la cea a vaporilor saturaţi,

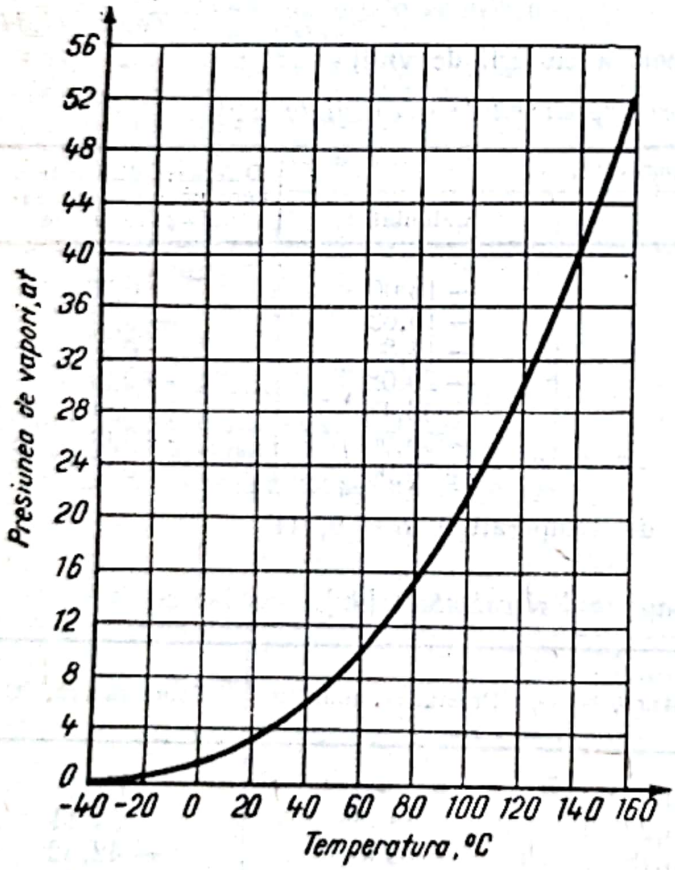


Fig. II.35. Variaţia presiunii de vapori a clorurii de vinil în funcţie de temperatură.

într-un domeniu larg (pînă la 7%) de concentraţie de emulgator, este dată de relaţia empirică [106].

$$x = kp' + ap'^n,$$

în care: x reprezintă numărul de grame de vapori dizolvaţi pe un gram emulgator, indiferent de concentraţia acestuia, g/g;

$p' = p/p_0$ — presiunea relativă;

k, a, n — constante specifice unui anumit emulgator şi care în cazul mersolatului de sodiu au valorile:

$$k = 1{,}13 \cdot 10^{-3}$$
$$n = 9{,}77$$
$$a = 1{,}28 \cdot 10^{-20}$$

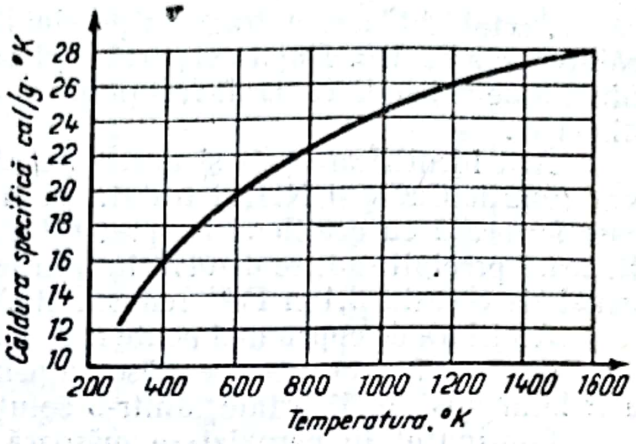


Fig. II.36. Căldura specifică a clorurii de vinil în funcţie de temperatură.

În literatura de specialitate sînt indicate şi diagrame de entalpie-temperatură cum şi de entropie-temperatură [104].

Căldura specifică (fig. II. 36) în stare ideală c_p este dată de ecuaţia:

$$c_p = a + bT + cT^2,$$

în care: $a = 5{,}136$

$b = 2{,}985 \cdot 10^{-2}$

$c = -1{,}020 \cdot 10^{-5}$

Ecuaţia dă o abatere de 5% [104].

e. Metode de analiză

Conţinutul în acid clorhidric se determină prin absorbţia în hidroxid de sodiu 0,01 n şi retitrarea excesului de hidroxid cu acid clorhidric 0,01 n, în prezenţă de fenolftaleină.

Se mai poate titra o probă dizolvată în metanol-diclor-etan cu hidroxid de potasiu alcoolic, 0,02 n, în prezenţă de albastru timol.

Pentru determinarea calitativă a acetaldehidei, se foloseşte reacţia de culoare cu acidul fuxin-sulfuros, preparat din fuxină şi sulfit acid de sodiu. Determinarea cantitativă se bazează pe reacţia soluţiei 5% de clorhidrat de hidroxilamină cu aldehidele, cu punerea în libertate a unor cantităţi echivalente de acid clorhidric care se titrează cu hidroxid de sodiu 0,01 n, în prezenţă de albastru brom-fenol.

Se mai foloseşte reacţia aldehidelor cu metil-indol [107].

Acetaldehida se extrage în prealabil din proba de clorură de vinil cu soluţie de amoniac. După evaporarea clorurii de vinil dizolvate, soluţia amoniacală de aldehidă rămasă, reacţionează cu metil-indolul şi se dozează turbidimetric.

Atît identificarea cît şi dozarea acetilenei se efectuează cu reacţia Ilosvay (soluţie $CuCl_2$ şi NH_4Cl tratată cu NH_3 şi clorhidrat de hidroxilamină, care formează cu acetilena un precipitat roşu de Cu_2C_2. Pentru dozare, se filtrează precipitatul, se dizolvă în soluţie $Fe_2(SO_4)_3$ şi se titrează cu permanganat de potasiu 0,1 n Fe^{3+} redus la Fe^{2+}.

Acetilura de cupru mai poate fi dozată spectrofotometric la 540 mμ [108].

Conţinutul în oxigen se măsoară prin titrarea cu tiosulfat de sodiu 0,1 n a iodului pus în libertate dintr-o soluţie KJ — $MnCl_2$.

Conţinutul în peroxizi se măsoară prin oxidarea $FeSO_4$ la $Fe_2(SO_4)_3$ care se determină colorimetric ca sulfocianură.

Eventual conţinutul în bioxid de sulf se determină prin oxidare şi dozare turbidimetrică cu clorură de bariu.

Pentru determinarea gazelor inerte, se absoarbe clorura de vinil în acetonă în biuretă Bunte şi se măsoară volumul rezidual.

Umiditatea se dozează cu reactiv Fischer sau cu azotură de magneziu.

Prin evaporarea în creuzet de porţelan a unei cantităţi de clorură de vinil picurată încet, urmată de uscare la 110°C şi apoi calcinare, se dozează reziduul nevolatil, respectiv componentele anorganice, în care se poate măsura colorimetric fierul.

În reziduul nevolatil se pot doza inhibitorii (fenolul prin dizolvare în metanol şi spectrofotometric la 271 mμ, *p-terţ*-butil-catechina în apă, la 279 mμ).

Cromatografia de gaz se aplică atît la dozarea clorurii de vinil tehnice [109—110] cît şi la identificarea şi dozarea impurităţilor.

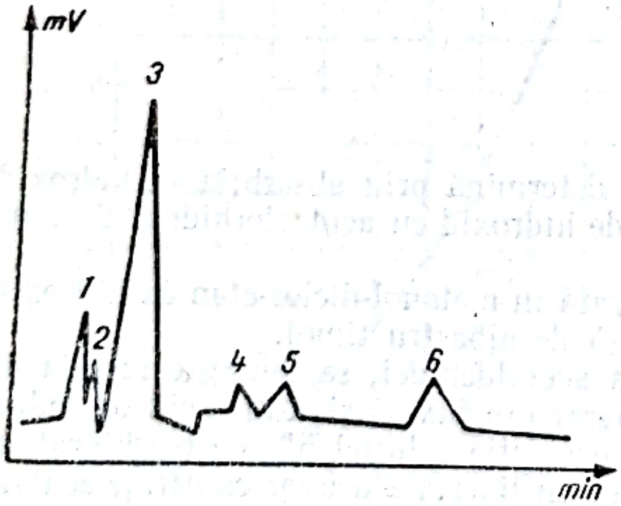


Fig. II.37. Cromatograma clorurii de vinil: *1* — azot; *2* — acetilenă; *3* — clorură de vinil; *4* — *trans*-1,2 diclor-etilenă; *5*-*cis*-1,2 diclor-etilenă; *6* — 1,1 şi 1,2-diclor-etan.

Analiza produsului tehnic se efectuează pe o coloană de 3,6 m cu umplutură de 25% tricresil-fosfat pe Celite 545, la 90°C, folosind hidrogenul drept gaz purtător [111]. În fig. II. 37 este reprezentată o cromatogramă tipică.

Impurităţile se pot concentra pe coloane preparative, urmată de identificare pe coloane capilare de mare eficacitate combinate cu trei faze staţionare: 15% polietilen-glicol-adipat (2 m), 15% dioctil-ftalat (1,5m) şi 15% tricresil-fosfat (1,5 m), pe suport de căramidă refractară. Pentru a separa clorura de izopropil şi 1-clor-1-propilena, care dau acelaşi vîrf pe cromatogramă, se

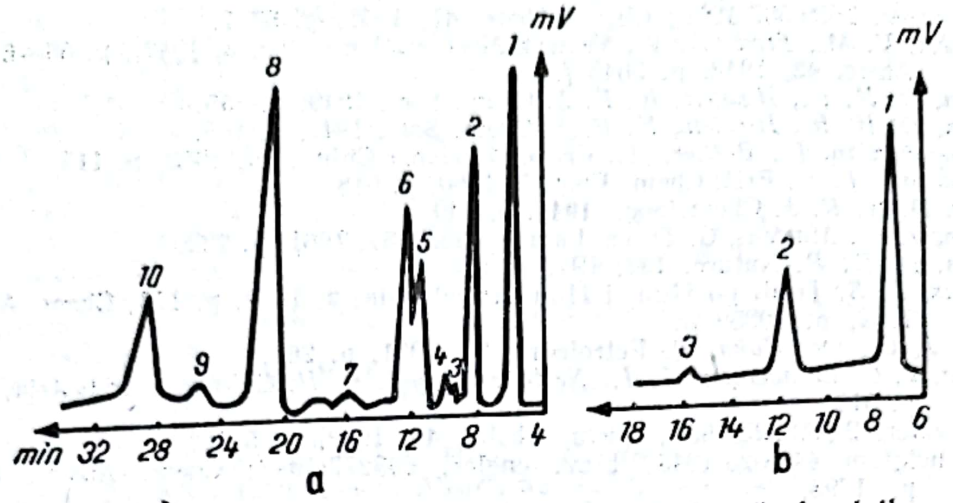


Fig. II.38. Cromatogramele impurităților în clorură de vinil:
a — concentratul obținut după separarea pe coloană: *1* — clorură de vinil; *2* — clorură de etil; *3* — 2-clor-propilenă-1; *4* — bromură de vinil; *5* — *cis*-1-clor-propilenă-1; *6* — clorură de viniliden; *7* — *n*-clorură de propil; *8* — *trans*-1,2-diclor-etilenă; *9* — substanțe neidentificate; *10* — 1,1-diclor-etan: *b* — după prelucrarea concentratului cu soluție de $HgSO_4$ în H_2SO_4 (impurități pînă la *trans*-1,2-diclor-etilenă): *1* — clorură de etil; *2* — clorură de viniliden; *3* — clorură de *n*-propil.

aplică absorbția în soluție concentrată de sulfat de mercur în acid sulfuria, urmată de o nouă cromatografiere [112]. În fig. II. 38 sînt prezentate cromatogramele impurităților conținute în concentrat.

Controlul analitic al clorurii de vinil poate fi efectuat și prin spectrografie în infraroșu [113] sau spectrometrie de masă [114]. De asemenea, în literatura de specialitate se mai indică și polarografia [115].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Week, nr. 8, 1964, p. 93.
2. British Plastics, **38**, 1965, p. 307.
3. *Miller, S. A.* Acetylene: Its Properties, Manufacture and Uses, Londra, 1965.
4. Brev. amer. 2 628 259/1953, Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 2081.
5. *Rust, F. F., Vaughan, W. E.* J. Org. Chem., **5** 1940, p. 472.
6. Brev. amer. 2 327 174/1963; Chem. Abstr. **38**, 1944 p. 549.
7. Brev. amer. 2 167 927/1939; Chem. Zentr., **1940**, X 1746
8. Brev. amer. 2 308 489/1943; Chem. Abstr., **37**, 1943, p. 3767.
9. Brev. amer. 2 374 237/1945; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 3551.
10. Brev. amer. 1 445 168/1923; Chem. Abstr., **17**, 1923, p. 1481.
11. Brev. amer. 2 342 100/1944; Chem. Abstr., **38**, 1944, p. 4617.
12. Brev. germ. 525 309/1931; Chem. Zentr., **1931**. II. 1055.
13. Brev. franc. 821 523/1937.
14. Brev. germ. 847 003/1952; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 10140 g.
15. Brev. franc. 895 777/1943.
16. *Semelek, G. P., Bernstein, R. B.* J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3793.
17. Brev. franc. 521 801/1924.
18. *Földi, Z.* Berichte, **60**, 1927, p. 659.
19. Brev. amer. 2 541 022/1951; 2585911/1952.

20. Brev. amer. 2539 307/1951; Chem. Abstr. **45**, 1951, p. 5711.
21. *Tatevskii, V. M., Frost, A. V.*, Vestnik Moskova Univ., nr. 3, 1947., p. 65—83; Chem. Abstr. **42**, 1948, p. 3645 *f*.
22. *Barton, D. H. R., Howlett, K. E.* J. Chem. Soc., 1949, p. 155.
23. *Barton, D. H. R., Howlett, K. E.* J. Chem. Soc., 1949, p. 165.
24. *Badguerahanian, L., Bellier, A., Crico, A.* Génie Chim., **88**, 1962, p. 115.
25. *Doraiswamy, L. K.* Brit. Chem. Eng., **5**, 1960, p. 618.
26. *Barton D. H. R.* J. Chem. Soc., **1949**, p. 149.
27. *Goldfinger, P., Martens, G.* Trans. Faraday Soc., **57**, 1961, p. 2220.
28. *Barton, D. H. R.* Nature, **157**, 1946 p. 626.
29. *Smolian, Z. S.* Trudî po Him. i Him Tehnologhia, **2**, 1959, p. 178; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 10959 *h*.
30. *Ghosh, J, C., Das Cuha, R.* Petroleum, **14**, 1951, p. 261.
31. *Vlugter, J, C. Leenderotse, I. I., Nettivier-Meyer, R. H.* Chimica e Industria, **33**, 1951, p. 613.
32. Brev. amer. 2 569 923/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 5072.
33. Brev. belgium 448 623/1943; brev. englez, 605277/1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 1793.
34. Brev. amer. 2 379 372/1945.
35. Brev. englez 573 532/1945.
36. Brev. amer. 2 628 259/1953.
37. FIAT Final Report, nr. 843/1947.
38. Brev. amer. 2 803 677/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2047 *c*.
39. Brev. amer. 2 803 678/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2047 *c*.
40. Brev. belgian 563 247/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 12173 *d*.
41. Brev. amer. 2 875 255/1959; Chem Abstr., **53**, 1959 p. 14000 *j*.
42. Brev. franc. 1 290 953/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 5513 *e*.
43. Brev. englez 874 561/1959; Chem. Abstr. **56**, 1962, p. 3352 *d*.
44. Brev. indian 56 818/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 13773 *d*.
45. Brev. englez 791 792/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 19943 *g*.
46. *Cervinski, K. A., Suhapar P. A., Zaharov, I. N.* Him. Promîsl., 1961, p. 21.
47. Brev. sov. 127 659/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 22358 *h*.
48. Brev. belgian 572 902/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 4385 *b*.
49. *Medonos, V., Ruzicka, V., Silinek, K.* Chem. průmysl, **11/36**, 1961, p. 229.
50. Chem. Age, **65**, 1951, p. 801.
51. *Janda, J.* Chem. Zvesty., **11**, nr. 15, 1957, p. 248.
52. *Patat, F., Weidlich, P.* Helv. Chim, Acta, **32**, 1949, p. 783.
53. Brev. amer. 1 541 741/1925.
54. Chem. Eng. News, **27**, 1949 p. 2062.
55. Brev. japonez, 157 449/1943; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 1525.
56. FIAT Final Report, nr. 1199/1947.
57. Brev. franc. 1 150 125/1958; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 8632.
58. Brev, germ. 1 106 311/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 2329.
59. *Flid, R. M., Mironov, V. A., Ostrovskaia, V. M., Aronova, N. I.* J. Fiz. Him., **33**, 1959, p. 119.
60. *Bellier, A.* Génie Chim., **81**, 1959, p. 158.
61. *Wibaut, J. P., Dalfsen, J.* Rec. Trav. chim., **51**, 1952, p. 636.
62. Brev. amer. 2 474 206/1949; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 7951.
63. *Wesselhaft, R. D., Woods, I. M., Smith, I. N.* A. I. Ch. E. Journal, **5**, 1959, p. 361.
64. *Kraus, T.* Österr. Chem. Ztg., **52**, 1951, p. 185.
65. Brev. amer. 2 665 240/1954; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 5449.
66. *Czarny. Z.* Przemysl Chem., **43**, nr. 1, 1964, p. 25—28.
67. Brev. amer. 2 448; 110/1948 Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 1433.
68. Brev. amer. 2 615 054/1952 Chem. Abstr., **47**, 1963, p. 9342.
69. BIOS Final Report, nr. 811; FIAT Final Report, nr. 867.
70. *Lynn, R. E., Kobe, K. A.* Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 633.
71. Oil Gas J., **51**, 1952, p. 62, 64, 82.
72. Brev. englez, 643 743/1950; Chem. Abstr., **45**, 1959, p. 3967.

Scanned with OKEN Scanner

73. Brev. englez, 655 424/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 8143.
74. Brev. amer. 2 566 146/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 2562.
75. Brev. germ. 677 157/1935.
76. Brev. englez, 492 280/1937.
77. Brev. franc. 837 201/1938.
78. Brev. franc. 899 901/1939.
79. Brev. ceh. 84 152/1953.
80. Brev. ceh. 84 251/1951.
81. Brev. amer. 2 590 810/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 1181.
82. *Trandafirescu, G., Koslawski, I., Benek, E.* Rev. Chimie, **8**, 1957, p. 145.
83. *Thurzo, G.* Him. Prom., 1959, p. 36.
84. *Mamedaliev, I. G., Mamedov, M., Ione, N. I.* Dokl. Akad. Nauk Azerb. S.S.S.R., **18**, 1962, p. 23.
85. Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963, p. 240.
86. *Gomi, S.* Petroleum Ref., **43**, nr. 11, 1964, p. 167.
87. Brit. Chem. Eng., **9**, 1964, p. 502.
88. *Hrulev, M. V.* Polivinilhlorid. Izd. Himiie, Moscova, 1964, p. 12—65.
89. Brev. amer. 2 838 577/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 19943 *d*.
90. Brev. germ. 955 057/1956; Chem. Abstr., **53**, 1959, 11222 *d*.
91. Brev. sov. 102 484/1956; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 4677 *d*.
92. Brev. belgian 596 455/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 17097 *e*.
93. Brev. germ. 103 701/1957; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 8632 *f*.
94. Brev. amer. 2 896 000/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, 1926 *d*.
95. *Torkelson T. R. Oyen F., Rowe, V. K.* Amer. Industr. Hyg. Assoc. J., **22**, 1961, p. 354, Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 5078 *a*.
96. Chem. Ing. Tech., **36**, 1964, p. 580.
97. Chem. Ind., **16**, 1964, p. 406.
98. Brit. Chem. Eng., **9**, 1964, p. 115.
99. Chem. Eng. Progr., **61**, 1963, p. 21.
100. Chem. Proc. Eng., **46**, nr. 1, 1965, p. 29.
101. Europ. Chem. News, **7**, nr. 159, 29 ian, 1965, p. 23.
102. *Dreisbach, R. R., Shrader, S. A.* Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 2879.
103. *Ioshi, R. M.*, Zwolinski, R. S. Polymer Letters, B. 3, nr. 9, 1965, p. 779.
104. *Mc Donald, R. A., Shrader, S. A., Stull, D. R.* J. Chem. Eng. Data, **4**, 1959, p. 311
105. *Stull, D, R.* Ind. Eng. Chem., **39**, 1945, p. 517.
106. *Zampachova, L.* Chem. průmysl, **12**, 1962, p. 406.
107. *Cotman, J. D., Claver, G. C.* Ind. Chem. Eng. Analyt. Ed., **23**, 1951, p. 1711.
108. *Geissman, T. H., Kaufman, S., Dolman, D. I.* Analyt. Chem. **19**, 1947 p. 919.
109. *Barefoot, R. R., Currah, J. E.* Chem. in Canada, **7**, 1955, p. 45; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 3143.
110. *Esayan, L., Gherman, M., Esayan, M.* Rev. Chimie, **9**, 1958, p. 125.
111. *German, I. A., Ciot, N.*, Rev. Chimie, **16**, 1965 p. 383.
112. *Lazaris, I.* Neftehimiia, **5**, 1965, p. 166.
113. *Torkington, P., Thompson, H. W.* J. Chem. Soc., 1944, p. 303—305.
114. *Taylor, R. C., Brown, R. A., Young, S. M.* Anal. Chem., **20**, 1948, p. 397.
115. *Medonos, V.* Chem. Listy, **52**, 1958, p. 31.

9. CLORURA DE VINILIDEN

a. Generalităţi

Deşi formează şi homopolimeri, clorura de viniliden se întrebuinţează exclusiv în copolimeri binari sau ternari, cărora le conferă proprietăţi deosebite de rigiditate, rezistenţă mecanică şi insolubilitate.

Tabela II. 35

Producția de clorură de viniliden (1963)

Țara producătoare	Producția t/an
S.U.A.	20 000
Franța	10 000
Japonia	7 700

Copolimerii clorurii de viniliden se utilizează în special ca pelicule de acoperire pentru impermeabilizarea de suporturi (copolimeri cu clorură de vinil, acrilați, acrilonitril), ca folii fără suport (copolimeri cu clorură de vinil) și sub formă de fibre sintetice (copolimeri cu clorură de vinil, acrilonitril). Se mai cunosc copolimeri cu butadienă, stiren etc., de importanță mai mică.

Producția de clorură de viniliden a căpătat o dezvoltare relativ importantă, după cum reiese din tabela II. 35.

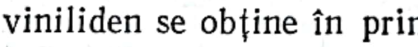
Sinteza industrială a clorurii de viniliden se realizează prin dehidroclorurarea 1,1,2-triclor-etanului, obținut la rîndul său din clorură de vinil și clor sau termic și catalitic din 1,1,1-triclor-etan care se obține prin clorurarea 1,1-diclor-etanului.

b. Posibilități de obținere

Clorura de viniliden se obține în principal prin dehidroclorurarea cloretanilor.

Dehidroclorurarea 1,1,2-triclor-etanului se poate realiza în două variante:

Cu alcalii reacția se practică în diferite variante industriale după nivelul producției ce trebuie atins.



$$CHCl_2 - CH_2Cl \longrightarrow CCl_2 = CH_2 + HCl$$

Pentru fixarea acidului clorhidric se folosesc soluții (NaOH, KOH) sau suspensii (lapte de var) ori substanțe bazice organice (trietil-amină etc.) [1]. Procesul este descris mai departe.

Metodele pirolitice, interesante prin posibilitatea relativ simplă a realizării continue și valorificării subproduselor, ridică dificultăți prin:

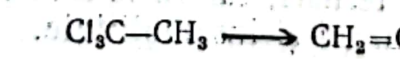
— condiții severe de coroziune (formîndu-se acid clorhidric liber);

— caracterul neselectiv al reacției și formarea de produse secundare (diclor-etilene simetrice) în cantități mari.

Piroliza necatalitică se realizează la 400—500°C, în prezență de cantități mici de clor sau oxigen (0,5%) care măresc conversia. Se obține clorură de viniliden, *cis*-1,2-diclor-etilenă și *trans*-1,2-diclor-etilenă în raport de 4 : 1 : 1 [2—4].

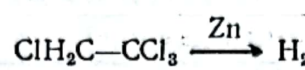
Piroliza catalitică se realizează la 400—450°C, cu catalizator de $CuCl_2$ depus pe piatră ponce. În prezența metanolului, care leagă acidul clorhidric formînd clorură de metil, reacția se realizează la 300°C pe gel de Al_2O_3.

Dehidroclorurarea 1,1,1-triclor-etanului are loc la 320°C, cu timp de contact 2,5 s, atingîndu-se un randament de 90%, pe catalizatori de Bi și V [5]:



$$Cl_3C-CH_3 \longrightarrow CH_2=CCl_2 + HCl$$

Din tetraclor-etan *asim*, prin tratare cu zinc, cadmiu sau fier la temperatură înaltă, în prezenţa apei, se formează clorură de viniliden [6]:



$$ClH_2C—CCl_3 \xrightarrow{Zn} H_2C=CCl_2 + ZnCl_2$$

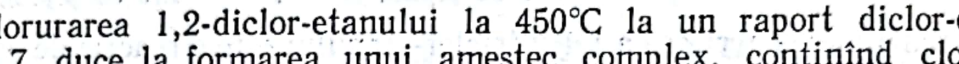
În mod asemănător, din acetat de triclor-etil se formează, în soluţie alcoolică, clorură de viniliden:

$$2\ H_3C — COOCH_2 — CCl_3 + Zn \longrightarrow (CH_3COO)_2Zn + 2H_2C = CCl_2$$

Clorurarea 1,2-diclor-etanului la 450°C la un raport diclor-etan-clor de 1 : 0,7, duce la formarea unui amestec complex, conţinînd clorura de viniliden [7], ca şi la clorurarea 1,1-diclor-etanului [8].

La clorurarea etanului la 450—600°C, alături de clorură de vinil se formează şi clorură de viniliden [9].

Clorurarea necatalitică a etilenei:



$$H_2C = CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CCl_2 + 2HCl$$

la raport etilenă-clor de 4 : 1, într-un reactor vertical în care circulă şi un agent termic [10], pe catalizator $AlCl_3$ — NaCl — $FeCl_3$ sau în baie de săruri [11, 12] duce la un amestec complex (diclor-etan, clorură de vinil etc.), în care clorura de viniliden reprezintă circa 20%.

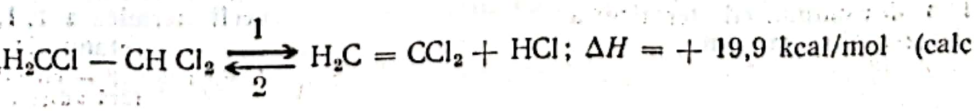
Clorurarea acetilenei [13] dă — pe lîngă tetraclor-etan — şi clorură de viniliden; şi în reacţia metanului cu clorul, la 575—600°C la timpi de contact de 1—5 s, pe lîngă clor-metani se formează şi clorură de viniliden [14].

Metode de laborator. Sinteza de laborator a clorurii de viniliden se efectuează prin picurarea 1,1,2-triclor-etanului peste soluţie alcoolică de hidroxid alcalin sau var la 60—75°C [15] sau a 1,1,1,2-tetraclor-etanului peste granule de zinc şi apă [16]. Gazul degajat se culege printr-un condensator ascendent termostatat la o temperatură superioară temperaturii de fierbere a clorurii de viniliden, se condensează în atmosferă de azot, se spală cu apă şi se usucă. Randamentul atinge 90%.

c. Tehnologie

În industrie se aplică dehidroclorurarea triclor-etanilor, compoziţia clorurii de viniliden rezultate diferind după cum se pleacă de la 1,1,1 — sau 1,1,2 — triclor-etan, ultimul fiind mai frecvent utilizat (tabela II. 36).

Reacţia de dehidroclorurare a triclor-etanului este o reacţie de echilibru:



$$H_2CCl — CHCl_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2C = CCl_2 + HCl;\ \Delta H = +19{,}9\ \text{kcal/mol}\ \text{(calc.)} \qquad (1)$$

Tabela II.36

Compoziția clorurii de viniliden în funcție de materia primă

Compoziția	Materia primă: 1,1,1-triclor-etan	Materia primă: 1,1,2-triclor-etan
Clorură de viniliden	> 99,6% greut.	> 99,6% greut.
trans-1,2-Diclor-etilenă	< 0,1% greut.	0,1% greut.
cis-1,2-Diclor-etilenă	—	urme
1,1-Diclor-etan	0,2% greut.	0,01% greut.
Cloroform	< 0,1% greut.	—
Clor-acetilenă	10 p.p.m.	200 p.p.m.
Apă	sub 50 p.p.m.	sub 50 p.p.m.

Descompunerea termică a 1,1,2-triclor-etanului este o reacție de ordinul I (fig. II. 39) [2]. Oxigenul și clorul, la concentrații de 0,5% greut. au un efect inductiv (fig. II. 40).

Pentru reacția de formare a clorurii de viniliden, prin piroliză, constanta de viteză este dată de ecuația:

$$k_1 = -49{,}600/4{,}57\ T + 12{,}6$$

calculată din energiile de disociere a legăturilor, din entropiile radicalilor și ale stărilor activate, în concordanță cu ecuația experimentală [17]:

$$k_{1_{exp}} = -47{,}900/4{,}57\ T + 12{,}53.$$

Totodată au loc și reacțiile de formare ale izomerilor simetrici *cis* și *trans*:

$$ClH_2C-CHCl_2 \rightleftharpoons cis\text{-}ClHC=CHCl + HCl \quad (2)$$

$$ClH_2C-CHCl_2 \rightleftharpoons trans\text{-}ClHC=CHCl + HCl \quad (3)$$

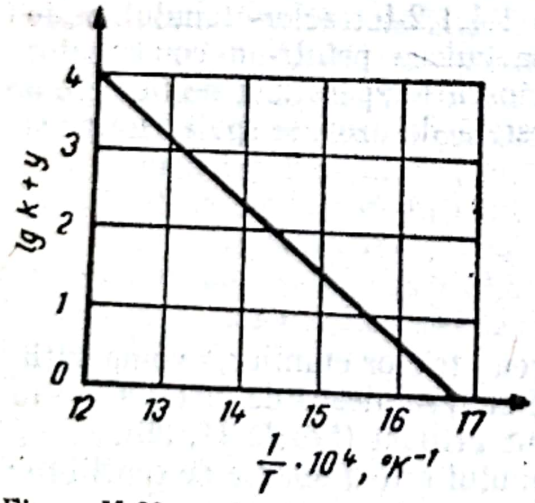


Fig. II.39. Cinetica reacției de ordinul 1 a descompunerii termice a 1,1,2-triclor-etanului.

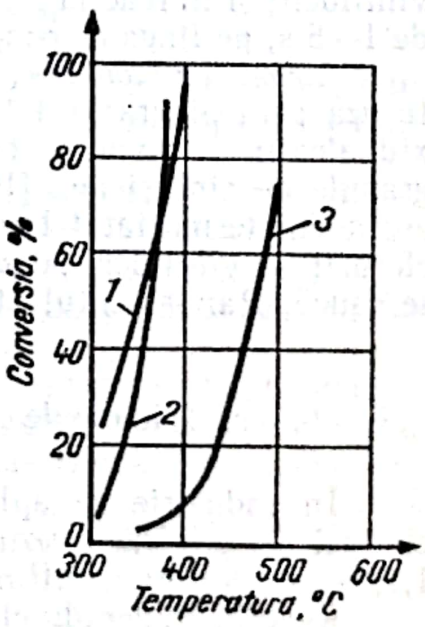


Fig. II.40. Inițierea descompunerii termice a 1, 1,2-triclor-etanului:

1 — cu clor; *2* — cu oxigen; *3* — fără adiție.

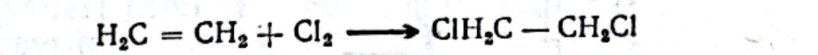
Constantele de echilibru la 0 și la 600°C pentru reacțiile (1—3) sînt date în tabela II. 37 [18]. Cu cît temperatura este mai joasă, reacția (1) este mai favorizată decît reacțiile (2) și (3), în care se formează produși secundari. De aceea, se preferă dihidroclorurarea cu agenți alcalini procesului pirolitic, în care au loc și izomerizări nedorite.

Tabela II.37

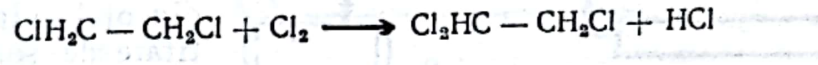
Constantele de echilibru, K_p

Reacția	Temperatura	
	0°C	600°C
(1)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	300
(2)	$2,9 \cdot 10^{-7}$	780
(3)	$6,5 \cdot 10^{-9}$	420

1) **Fabricarea triclor-etanului.** Triclor-etanul se obține prin clorurarea diclor-etanului [19] sau a etilenei:



$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClH_2C - CH_2Cl$$

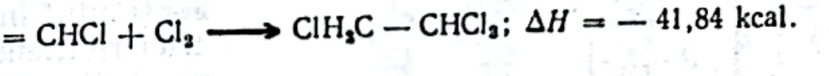


$$ClH_2C - CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow Cl_2HC - CH_2Cl + HCl$$

sau prin adiția clorului la clorura de vinil [20—24].

Clorurarea diclor-etanului, inițiată fotochimic, se conduce în fază lichidă la temperaturi de sub 50°C, în mediu de triclor-etan. Se îndepărtează continuu o parte din amestecul de reacție, care se separă în triclor-etan și diclor-etan; acesta se recirculă la reactor. Clorurarea etilenei, pe catalizator în strat fluidizat [25], poate fi astfel dirijată încît să se obțină direct un produs brut cu 70% 1,1,2-triclor-etan, 15% 1,2-diclor-etan, 5% tetraclor-etan și 10% produși superiori de clorurare.

Adiția clorului la clorură de vinil se realizează la temperatură relativ joasă (20—50°C) [26], în prezența catalizatorilor de clorură ferică [27—32] sau clorură de stibiu [33], în soluție de triclor-etan, eventual și cu peroxizi [34]; reacția poate fi inițiată și fotochimic [35—36]. Procedeul este continuu [37—38].

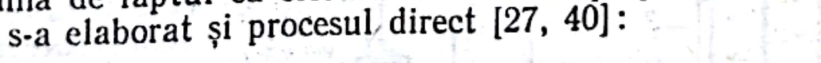


$$H_2C = CHCl + Cl_2 \longrightarrow ClH_2C - CHCl_2;\ \Delta H = -41,84 \text{ kcal.}$$

La un raport clor : clorură de vinil de 1 : 1,1, randamentul poate atinge 99% [26].

Adiția clorului poate avea loc și în fază de vapori la 140—150°C, prin inițiere cu radiații ultraviolete [39]. Clorura de vinil care se folosește nu trebuie să fie foarte pură; prezența acetilenei ridică doar consumul de clor.

Ținînd seama de faptul că clorura de vinil se prepară din acetilenă și acid clorhidric, s-a elaborat și procesul direct [27, 40]:



$$H_2C_2 + HCl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3$$

Schema unei instalații uzuale de fabricare a triclor-etanului este dată în fig. II. 41.

2) **Obținerea clorurii de viniliden.** Condițiile de calitate pentru triclor-etan depind de procedeul aplicat. Pentru dehidroclorurarea cu hidroxid de sodiu, conținutul minim în triclor-etan trebuie să fie de 95%, și o cantitate

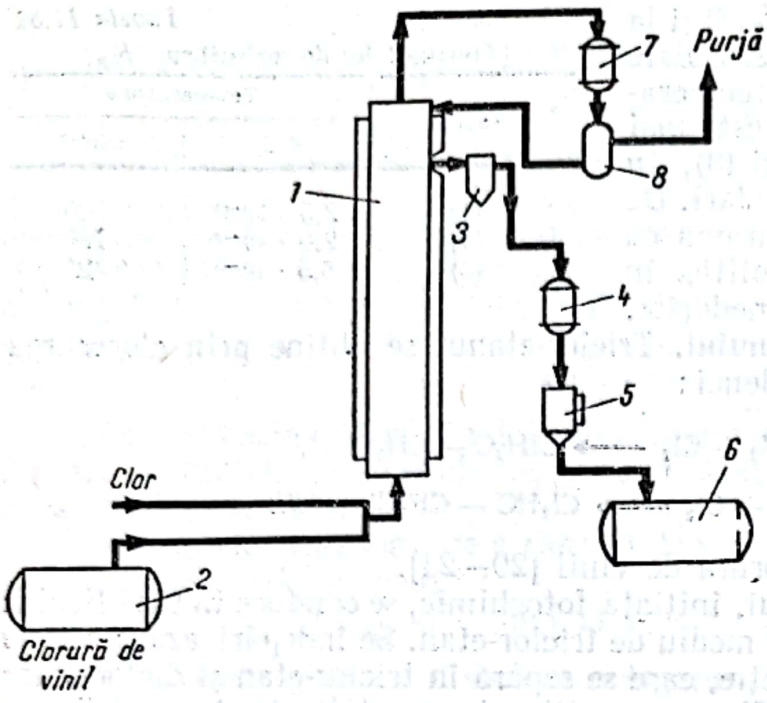


Fig. II.41. Schema instalației de sinteză a triclor-etanului:

1 — coloană de reacție umplută inițial cu triclor-etan și așchii de oțel; *2* — rezervor sub presiune pentru clorură de vinil; *3* — separator pentru catalizatorul antrenat conținut în faza lichidă; *4* — răcitor; *5* — vas de măsură; *6* — vas de depozitare; *7* — condensator de reflux și separator de gaze necondensabile; *8* — separator gaz-lichid pentru îndepărtarea gazelor reziduale.

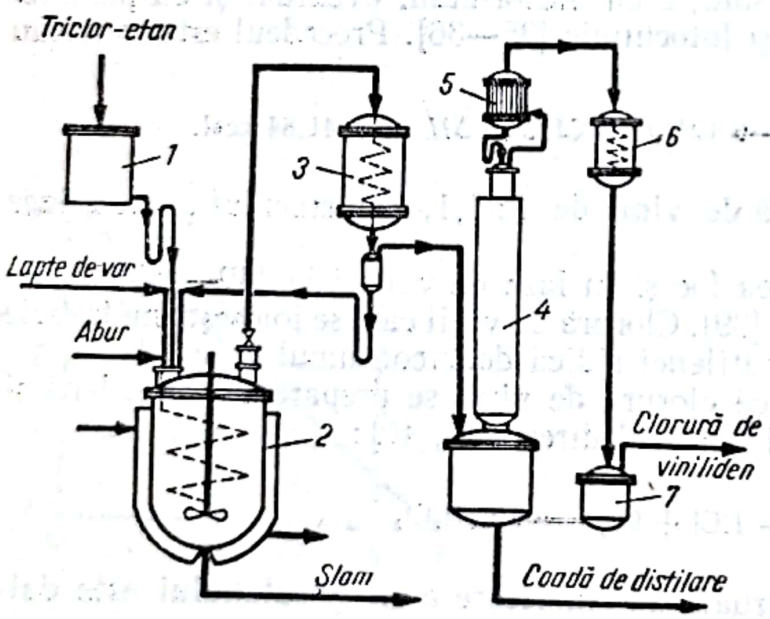


Fig. II.42. Schema instalației de fabricare a clorurii de vinilinden:

1 — rezervor pentru triclor-etan; *2* — reactor; *3,6* — condensatoare; *4* — coloană de distilare; *5* — condensator de reflux; *7* — rezervor pentru clorura de viniliden.

cît mai mică de diclor-etan, pentru a evita formarea clorurii de vinil. Dehidroclorurarea cu lapte de var necesită un conținut minim în triclor-etan de 75%, cu maximum 16% policloruri.

În fig. II.42 este reprezentată schema unei instalații discontinue de fabricare a clorurii de viniliden [41, 42].

În reactorul construit din oțel se introduce o cantitate de soluție de alcalii (hidroxid de sodiu 10% sau lapte de var 10%), încălzită la 50°C (NaOH) sau la circa 80°C (lapte de var). Sub agitare intensă se introduce dintr-un vas de măsură, cu debit mic, triclor-etan, degajîndu-se clorura de viniliden.

Degajarea este însoțită de spumare intensă, mai puternică dacă soluțiile alcaline sînt carbonatate sau conținutul în diclor-etan al triclor-etilenei este prea mare. Agitarea intensă poate fi înlocuită prin recircularea amestecului din reactor. Temperatura în reactor se ridică treptat, atingînd în final 90—92°C. Produsele care părăsesc reactorul sînt condensate în trepte, fracțiunile mai greu volatile sînt reîntoarse în reactor, iar clorura de viniliden brută este distilată.

Prin distilarea în coloană cu umplutură se obține clorură de viniliden pură, condensată la 3—5°C; rezi-

duurile de distilare conţin 32—42% triclor-etan, 47—54% diclor-etan şi triclor-etilenă, 8—10% policloruri, 5% clorură de vinil şi alţi derivaţi clor-acetilenici etc.

Instalaţiile se purjează cu azot, iar distilarea se conduce de asemenea sub atmosferă de azot.

Excesul de hidroxid de sodiu este de 50%. Randamentul atinge 80—100%.

Procedeul continuu se realizează în mai multe variante, reprezentate în fig. II.43.

a) Amestecul triclor-etan—lapte de var realizat sub agitare intensă este pulverizat cu ajutorul unei duze într-un vas de reacţie (fig. II. 43, *a*); produsele volatile se evaporă şi sînt evacuate, iar triclor-etanul separat de laptele de var este recirculat [43, 44].

b) Amestecul triclor-etan—soluţie 10% NaOH luată într-un exces de 10% este injectat la 60—70°C, pe cel de al 8-lea taler al unei coloane formate din 12 talere (fig. II. 43, *b*); pe la vîrf distilă azeotropul clorură de viniliden-apă, parţial reîntors (reflux 2 : 1), iar pe la bază se evacuează reziduurile. Timpul de staţionare în coloană este de 70—80 min. Conversia atinge 98—99,5% [45].

c) Se circulă triclor-etan gazos amestecat cu abur în contracurent cu o soluţie 12% de NaOH preîncălzită la 70°C. Temperatura este de 140—150°C, la o presiune de 1,2—1,7 at.

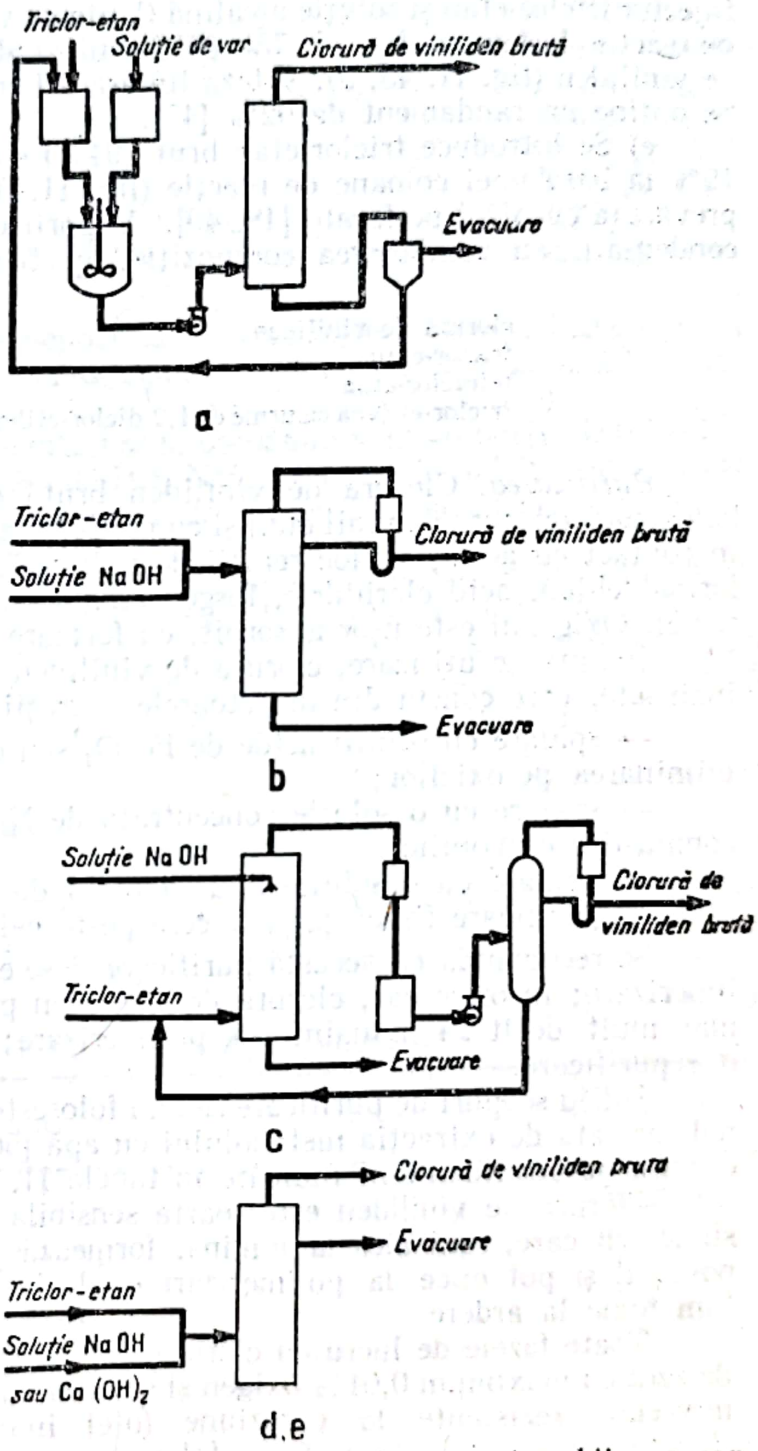


Fig. II.43. Variante tehnologice pentru obţinerea continuă a clorurii de viniliden.

Vaporii sînt condensaţi, iar clorura de viniliden se separă prin distilare de triclor-etanul nereacţionat (fig. II. 43, *c*) [46].

d) Se introduce separat sau printr-un dispozitiv de amestecare de tip injector triclor-etan şi soluţie alcalină (lapte de var 50 g/l) la baza unei coloane de reacţie, la temperatura de 75—85°C, culegîndu-se la vîrf vaporii de clorură de viniliden (fig. II. 43, *d*). Viteza liniară a lichidului este de 0,5—5 m/min. Se obţine un randament de 92% [47].

e) Se introduce triclor-etan brut (94%) emulsionat în soluţie de NaOH 12% la baza unei coloane de reacţie (fig. II.43 *d*), confecţionată din oţel şi prevăzută cu plăci perforate [48, 49]. Vaporii evacuaţi pe la vîrful coloanei, condensaţi, au următoarea compoziţie, în %:

clorură de viniliden	92,0
triclor-etan	1
tetraclor-etan	1
triclor-etilenă cu urme de 1,2-diclor-etilenă	5,3.

Purificarea. Clorura de viniliden brută este impurificată cu derivaţi halogenaţi (clorură de vinil etc.) şi cu produşi de descompunere. La depozitare, în contact cu aerul, au loc reacţii de polimerizare şi oxidare, cu formare de formaldehidă, acid clorhidric, fosgen etc., chiar în prezenţa inhibitorilor fenolici. Oxigenul este uşor absorbit, cu formare de peroxizi explozivi.

Înainte de utilizare, clorura de viniliden trebuie supusă unei purificări înaintate, care constă din următoarele operaţii succesive:

— spălare cu soluţii acide de $FeSO_4$ sau cu soluţie 5% bisulfit, pentru eliminarea peroxizilor;

— spălare cu o soluţie concentrată de NaOH (50%) pentru eliminarea compuşilor carbonilici;

— spălare cu o soluţie diluată (3%) de NaOH;

— purificare finală prin trecere peste gel de silice.

Se recomandă ca această purificare să se executei mediat înainte de polimerizare; în orice caz, clorura de viniliden purificată nu poate fi păstrată mai mult decît 24 h înainte de polimerizare; în caz contrar este necesară o repurificare.

Tot în scopuri de purificare se mai foloseşte distilarea azeotropă cu metanol, urmată de extracţia metanolului cu apă [50]. Condiţii de calitate pentru clorura de viniliden sînt indicate în tabela II. 38 [51].

Clorura de viniliden este foarte sensibilă la acţiunea oxigenului atmosferic, cu care, mai ales la lumină, formează peroxizi care descompun monomerul şi pot duce la polimerizări explozive. Este inflamabilă, degajînd fum toxic la ardere

Toate fazele de lucru cu clorură de viniliden se efectuează sub presiune de azot cu maximum 0,01% oxigen şi se desfăşoară în aparatură construită din materiale rezistente la coroziune (oţel inoxidabil, sticlă, plumb etc.). Pentru monomerul distilat, se foloseşte nichelul drept material de construcţie al aparaturii. Se recomandă garnituri din politetrafluor-etilenă.

Tabela II.38

Condiții de calitate pentru clorura de viniliden [51]

Condiția	Valoarea
Greutatea specifică, gf/cm³	1,210 — 1,225
Temperatura inițială de fierbere, °C	min. 28
Temperatura finală de fierbere, °C	max. 35
Distilă între 28 și 30°, % greut.	max. 1,5
Distilă între 30 și 35°, % greut.	min. 94,5
Pierderile la distilare, % greut.	max. 2,5
Reziduu nevolatil, % greut.	max. 2,5

Clorura de viniliden se depozitează în atmosferă de gaz inert sau sub strat apos de alcalii. Se poate adăuga produsului nedistilat pînă la 1% etilenoxid.

Drept inhibitori și stabilizatori se folosesc amine în proporție de 0,5—1%; de exemplu: $(CH_3)_3N$, $(C_4H_9)_3N$, $(C_6H_5)_2NH$, derivați de naftil-amină, trietanol-amină, anilină, $C_4H_9NH_2$, fenoli, hidrochinonă, compuși organici cu sulf sau compuși anorganici [52—54].

Aminele se pot introduce (sub formă de clorhidrați) în procesul de fabricație, însoțind clorura de viniliden pînă la rafinarea acidă descrisă.

Clorura de viniliden are o acțiune iritantă a mucoaselor și este slab narcotică. Pragul de sensibilitate este de 0,2 mg/l, iar doza letală în aer de 15 mg/l. Nivelul admis în aer este identic cu cel al clorurii de vinil.

d. Constante fizice

Clorura de viniliden este un lichid incolor, cu miros slab caracteristic. Principalele constante fizice sînt date în tabela II.39.

Tabela II. 39

Constantele fizice ale clorurii de viniliden

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	96,95
Temperatura de fierbere la 760 mm, °C	31,7°C
Greutatea specifică, d_4^{20}, gf/cm³	1,2129
Căldura specifică, cal/g · grd	0,277
Căldura de combustie, kcal/mol	257
Căldura de polimerizare, kcal/mol	14,5
Căldura de vaporizare, kcal/mol	6,653
Temperatura de congelare, °C	—122,1
Indicele de refracție, n_D^{20}	1,4249
Temperatura de inflamabilitate, °C	—10
Temperatura de autoaprindere în aer, °C	458

Tabela II.39 (continuare)

Constanta	Valoarea
Căldura de formare C(grafi) + H(gaz) + Cl(gaz), la 25°C, kcal/mol	— 6,0
Limitele de explozie în aer la 25°, % vol.	7—16
Viscozitatea la 15°C, cP	0,377
Viscozitatea produsului stabilizat, g/cm · s cu 1% anilină la:	
— 15°C	0,00497
+ 15°C	0,00377
Constanta dielectrică	4,77
Căldura de formare din elemente la 273°K, ΔH_0, kcal/mol	8,07
Energia liberă de formare, ΔG_f°, kcal/mol	13,04
Entropia de formare, S°_{298}, kcal/mol	68,8

În tabela II.40 se dau unele valori ale presiunii de vapori la diferite temperaturi. Curba presiunilor de vapori care corespunde ecuației:

$$\lg p = 7{,}02178 - 1444{,}573/T,$$

este reprezentată în fig. II.44.

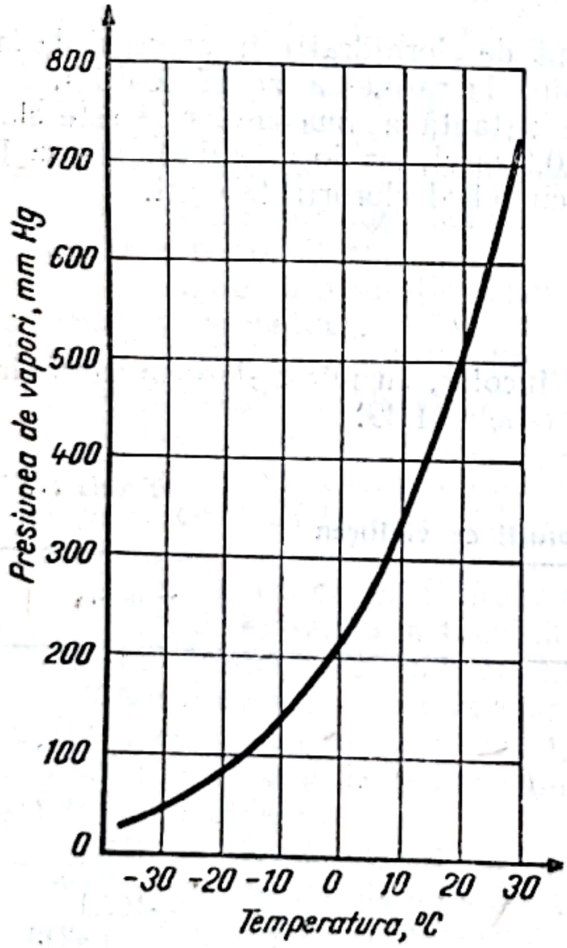


Fig. II.44. Curba presiunii de vapori a clorurii de viniliden.

Tabela II.40

Presiunile de vapori ale clorurii de viniliden

t, °C	p, mm Hg	t, °C	p, at
— 77,2	1	10	0,39
— 60,0	5	20	0,59
— 51,2	10	30	0,85
— 41,7	20	40	1,21
— 31,1	40	50	1,69
— 24,0	60	60	2,30
— 15,0	100	70	3,09
— 1,0	200	80	4,07
14,8	400		
31,7	760		

Clorura de viniliden este solubilă în dizolvanți organici și puțin solubilă în apă.

Cu metanolul formează un azeotrop cu 6% vol. metanol, care fierbe la 27,5°C/760 mm Hg. Presiunile de vapori ale sistemului clorură de vinil-clorură de viniliden sînt date în tabela II.41.

Se semnalează că în această tabelă există unele neconcordanțe în valorile presiunilor de vapori.

Tabela II. 41

Presiunile de vapori ale sistemului clorură de vinil-clorură de viniliden

Temperatura °C	Presiunea componentei pure, at		p calculat at	p măsurat at
	p_1	p_2		
	N_1 [1]) = 0,217; N_2 [2]) = 0,783			
16,85	3,10	0,52	1,08	1,08
22,25	3,60	0,64	1,28	1,36
33,55	4,86	0,96	1,81	1,78
43,30	6,19	1,37	2,41	2,54
51,30	7,46	1,76	3,00	3,19
60,80	9,21	2,36	3,85	4,05
72,53	11,80	3,31	5,15	5,39
80,40	13,72	4,11	6,20	6,47
	N_1 = 0,420; N_2 = 0,580			
15,70	3,02	0,50	1,56	1,63
27,90	4,17	0,79	2,21	2,30
37,27	5,37	1,12	2,90	3,04
50,15	7,41	1,70	4,09	4,28
61,76	9,55	2,45	5,43	5,62
69,13	10,97	3,02	6,36	6,72
80,55	13,81	4,17	8,22	8,70
	N_1 = 0,624; N_2 = 0,376			
17,20	3,16	0,53	2,17	2,16
27,50	4,77	0,78	2,89	2,90
38,15	5,50	1,15	3,86	3,85
47,00	6,76	1,55	4,80	4,83
58,43	8,91	2,19	6,38	6,24
68,10	10,72	2,95	7,80	7,64
71,15	11,49	3,31	8,41	8,29
80,03	13,81	4,07	10,15	9,59

[1]) N_1 — fracţiunea molară clorură de vinil
[2]) N_2 — fracţiunea molară clorură de viniliden

În literatura de specialitate mai sînt descrise: diagrama de solubilitate a sistemului ternar clorură de viniliden—etanol—apă [56], cum şi spectrele de dispersie combinată şi de absorbţie în infraroşu [57].

e. Metode de analiză

În fabricarea clorurii de viniliden, dozarea conţinutului în triclor-etan al produsului tehnic se efectuează refractometric, pe baza unei curbe etalon.

Analiza clorurii de viniliden se face prin cromatografie de gaz [58—60], folosind parafina sau Apiezon (pe cărămidă sau Chromosorb) ca fază sta-

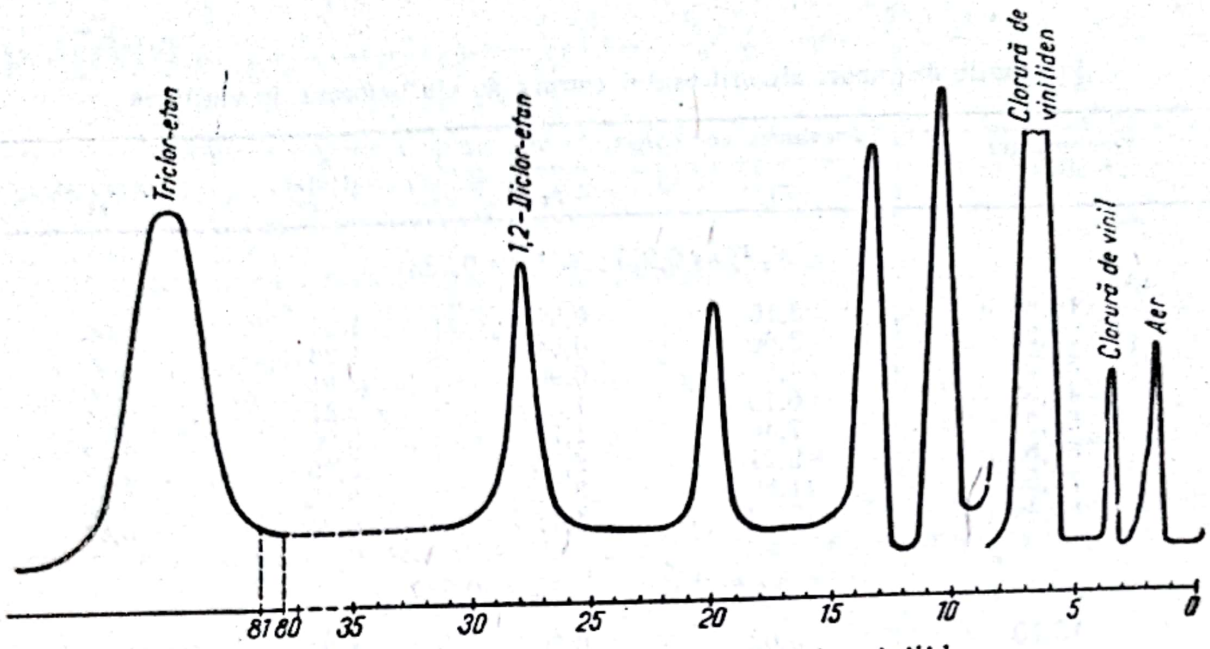


Fig. II.45. Cromatogramă pentru clorura de viniliden.

ţionară şi heliu drept gaz purtător. O cromatogramă tipică este dată în fig. II.45.

Alte determinări care se efectuează asupra produsului tehnic sînt:

— greutatea specifică cu balanţa Westphal;
— curba de distilare;
— fenolul (inhibitor) prin metoda bromat-bromură;
— acetilene cu reactiv Ilosvay.

Pentru dozarea prin spectrometrie în infraroşu, frecvenţele caracteristice sînt la 867 cm^{-1} şi 1 744 cm^{-1} [61].

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2 989 570/1961; Chem Abstr., **56**, 1962, p. 9960 *d*.
2. *Barton, D. H. R.* J. Chem. Soc., 1949 p. 149.
3. Brev. amer. 2 378 859/1942; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 4079.
4. Brev. amer. 2 379 372/1942.
5. Brev. amer. 2 765 349/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7399.
6. Brev. franc. 786 803/1935; Chem. Abstr., **30**, 1936, p. 737.
7. Brev. amer. 2 140 548/1937; Chem. Zentr., 1939, I 3625.
8. Brev. amer. 2 725 412/1951; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2884 *i*.
9. Brev. amer. 2 628 259/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p, 2081.
10. Brev. germ. 1 114 184/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 14079 *c*.
11. Brev. franc. 1 002 441/1952; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7399 *a*.
12. Brev. germ. 1 003 701/1957; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 8632.
13. Brev. englez 736 375/1955; Chem. Abstr., **52**, 1958, 10 161 *d*.
14. Brev. amer. 2 979 541/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 16 421 *e*.
15. *Hopff, N., Rautenstrauch, M.* Makromol. Chem., **6**, 1951, p. 40.
16. *Wichterle, O., Vogel, J.* Chem. Listy, **48**, 1954, p. 1 225.

17. *Goldfinger, P., Martens, G.* Trans. Faraday Soc., **57**, 1961, p. 2 220.
18. *Tatevski, V. M., Frost, A V.* Vestnik Moskova Univ., **3**, 1947, p. 65.
19. Brev. englez 627 119/1949. Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 4 020.
20. Brev. englez 298 084/1927; Chem. Zentr., **1929** I 1 396.
21. Brev. englez 341 781/1929; Chem. Zentr., **1931**, I 1 164.
22. Brev. englez 571 370/1943; Chem. Zentr., **1947**, I 1896
23. Brev. englez 577 876/1946; Chem. Abstr., **41** 1947 p. 2 428.
24. Brev. franc. 687 307/1930; Chem. Zentr., **1930**, II 3637.
25. Brev. englez 671 947/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 3 866.
26. *Kunichika, S., Hirase, S.* J. Chem. Soc. Japan, **53**, 1950 p. 407.
27. Brev. englez 344 592/1931.
28. Brev. englez 349 872/1931.
29. Brev. englez 477 532/1937.
30. Brev. englez 570 711/1945.
31. *Jack J., Horsley R. A.* Angew. Chem., **66**, 1954, p. 451.
32. Brev. japonez 158 669/1943; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 7 035.
33. Brev. englez 341 781/1931.
34. Brev. japonez 6 873/1951; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 11 218.
35. Brev. englez 627 263/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 2 542.
36. *Schumacher, H., Schmitz, N.* Z. phys. Chem., **52** B. 1942, p. 72.
37. Brev. amer. 2 610 215/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 8769.
38. *Tsukada, C.* J. Chem. Soc. Japan, **56**, 1953, p. 106.
39. *Staudinger*, J. J. Brit. Plastics, **19**, 1947, p. 381.
40. Brev. japonez 504/1957; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 1 406.
41. *Gordon, G. I.* Hloristîi viniliden i ego sopolimerî, Moscova, Goshimizdat, 1957.
42. BIOS 1 478.
43. Brev. sov. 71 379/1947.
44. Brev. sov. 78 465/1947.
45. Brev. ceh. 87 820/1958; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 18 592 *d*.
46. Brev. germ. 1 092 903/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 23 754.
47. Brev. japonez 5 865/1956; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 11 887 *f*.
48. Brev. belgian 612 750/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 447 *h*.
48. Brev. englez 893 726/1962.
50. Brev. amer. 2 293 317/1942; Chem. Abstr., **37**, 1934, p. 889.
51. Norme MICh — U.R.S.S. 1651—48.
52. Brev. englez 551 584/1943; Chem. Abstr., **38**, 1944, p. 2 969.
53. Brev. amer. 2 160 944/1939; Chem. Abstr., **33**, 1939, p. 7 318.
54. Brev. amer. 2 136 333/1938; Chem. Abstr., **33**, 1939, p. 1 346.
55. *Roslovskaia, S. I., Temkin, N. J.* J. Prikl. Him, **19**, 1946, p. 33.
56. *Skripaci, N., Temkin, M. I.* J. fiz. Him., **20**, 1946, p. 583.
57. *Sverdlov, L. M.* Opitka i Spektr., **9**, 1960, p. 728.
58. *West, P. W., Bredhaev, S., Bharat, R. S., Mallik, K. L., Sen-Gupta, I. G.* J. Chromatogr., **6**, 1961, p. 220.
59. *Urone, P. Smeth, I. E., Katnik, R. I.* Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 476.
60. *Hardy, C. J.* J. Chromatogr., **2**, 1959 p, 490.
61. *Potts, W. J., Nyquist, R. A.* Spectrochim. Acta, **13**, 1959, p. 679.

10. CLOROPRENUL

a. Generalităţi

Pe bază de cloropren se obţin cauciucuri sintetice care sînt fie policloropreni, fie copolimeri cu stiren, clorură de vinil, acrilonitril, metacrilaţi etc. Elastomerii pe bază de cloropren se folosesc la fabricarea de articole rezistente la uleiuri şi benzină cum şi la alţi dizolvanţi, la fabricarea de echipamente greu inflamabile etc.

Cauciucurile cloroprenice prezintă o rezistenţă foarte bună la acţiunea agenţilor atmosferici, a uleiurilor (chiar la 150°C), a alcaliilor, la căldură şi la acţiuni mecanice; policloroprenul este puţin permeabil la gaze, iar latexurile lui se caracterizează printr-o foarte bună adezivitate.

Producţia de cloropren, dezvoltată în special în perioada anilor 1938—1940, cunoaşte—ca urmare a utilizărilor relativ restrînse ale polimerilor lui—o evoluţie lentă. Ea atinge circa 300 000 t şi se realizează în S.U.A., U.R.S.S., Anglia, R.F.G., R.S. Cehoslovacia, Japonia, (tabela II.42) [1].

Tabela II. 42

Indici economici ai cauciucului policloroprenic, în 10^3 t

Ţara producătoare	Consum			
	1962	1963	1964	1965
S.U.A.	89,6	93,5	100	160 2
Anglia	8,7	9,9	10,3	—
	Producţie			
Anglia				30
R.F.G.				22
Franţa				20

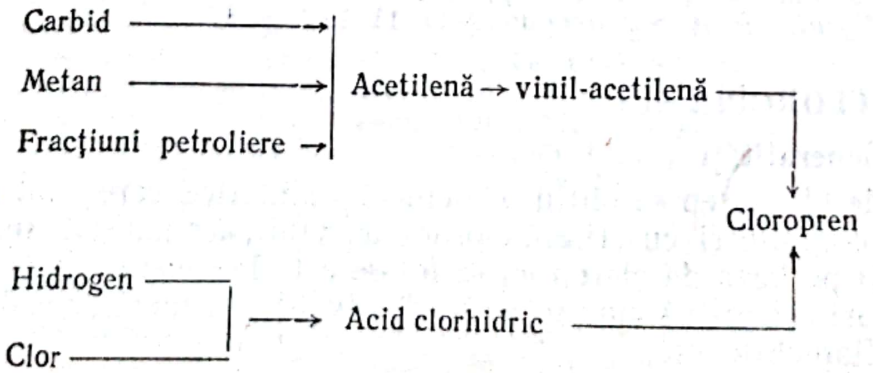
Pînă de curînd, producţia de cloropren se baza exclusiv pe acetilenă; în prezent este în curs de construire o uzină de circa 20 000 t în Franţa, avînd la bază un procedeu care utilizează fracţiunea C_4 (butene şi butadienă) [3].

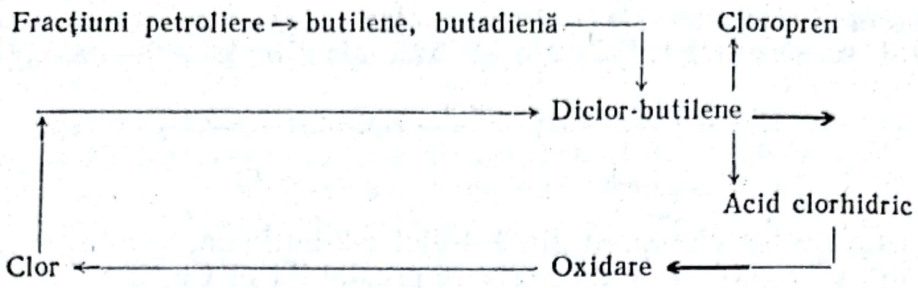
Fabricarea cloroprenului foloseşte deci în funcţie de procedeul aplicat, drept materii prime:

— acetilenă şi acid clorhidric;
— butene-butadienă şi clor, cu acid clorhidric ca subprodus.

b) Posibilităţi de obţinere

Sinteza cloroprenului poate fi realizată conform schemei următoare:





Principala metodă de obţinere a cloroprenului constă în hidroclorurarea vinil-acetilenei [4—6] în prezenţa unui catalizator de cupru. Acelaşi catalizator serveşte la obţinerea vinil-acetilenei prin dimerizarea acetilenei:

$$2HC{\equiv}CH \rightarrow H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH\ ; \qquad \Delta H = -63\text{kcal/mol}$$

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \rightarrow H_2C{=}CH{-}\overset{\overset{Cl}{|}}{C}{=}CH_2\ ; \quad \Delta H = -44\text{kcal/mol}$$

Diverse diclor-butilene, unele produse de clorurare cu izomerizare ulterioară a *n*-butilenelor şi butanului, se pot dehidroclorura la cloropren.

Astfel, 3,4-diclor-1-butilena se poate transforma în cloropren prin încălzire cu o soluţie apoasă de alcalii în prezenţa unei mercaptide (săruri ale tiolilor ca: propil-, butil-, hexil-, benzil-mercaptan, acid tio-salicilic, acid tio-glicolic etc.), sau a unei substanţe care se converteşte în mercaptidă în condiţiile de reacţie (tioli, tio-uree) [7]. Reacţia cu soluţia de alcalii se mai poate efectua în prezenţa unui picrat, drept inhibitor de polimerizare [8, 9]. Se poate folosi ca agent de dehidroclorurare şi hidroxidul de potasiu sub formă de pulbere [10]:

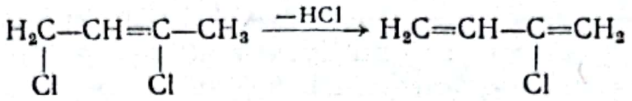
$$H_2C{=}CH{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} \xrightarrow{-HCl} H_2C{=}CH{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CH_2$$

2,3-Diclor-1-butilena, încălzită la 200°C în prezenţa clorurii de zinc drept catalizator şi a nitrobenzenului ca dizolvant formează cloropren cu o conversie de 81% şi un randament de 62% [11]. Reacţia se mai poate realiza prin descompunere termică la 530°C [12].

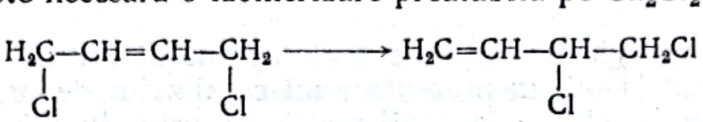
$$H_2C{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{-HCl} H_2C{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2$$

Pentru transformarea în cloropren a 1,3-diclor-2-butilenei, care apare şi ca produs secundar de la fabricarea cloroprenului din vinil-acetilenă, s-au folosit diferiţi catalizatori: clorură cuproasă în soluţie de tricresil-fosfat, la 200°C, care a dat un randament de 65,8% şi o conversie de 53,4% [10],

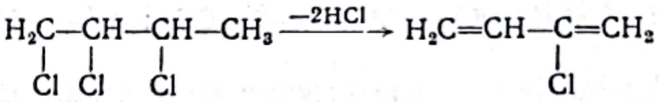
clorura cuproasă şi clorura de bariu pe piatră ponce, care au dat o conversie de 95% [13], gel de silice [14] la 245—275°C, alcaliile la 180—190°C [14] etc.:



Pentru a obţine cloropren din 1,4-diclor-2-butilena, produs de clorurare a butilenelor, este necesară o izomerizare prealabilă pe Cu_2Cl_2:

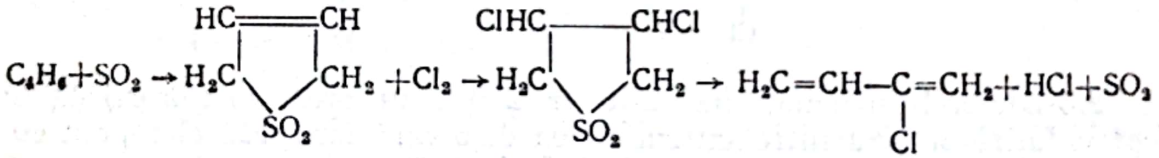


Cloroprenul se mai poate obţine prin piroliza 1, 2, 3-(sau 2, 2, 3-)-triclor-butanului la 450—650°C, fără catalizator, în prezenţă de diluanţi, cu un randament de 40—65% [15].

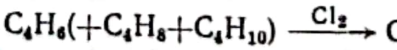


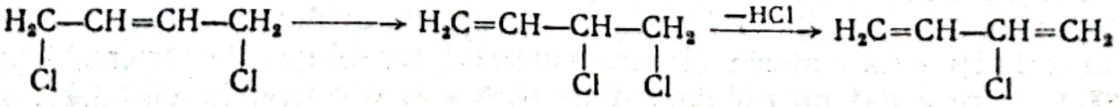
Butadiena poate servi ca materie primă pentru prepararea cloroprenului. Prin tratarea butadienei cu clor, în fază de vapori, la 460—520°C, se obţine cloropren [16]:

Sulfona butadienei reacţionează cu clor dînd sulfona 2,3-diclor-butadienei, care prin încălzire cu trietanol-amină la 200—220°C şi la 20 mm Hg, formează cu 18% randament cloropren [17]:



Prin clorurarea butadienei singure [9] sau în amestec cu butilene şi butan [18], se obţine un amestec de 3,4-diclor-1-butilenă şi 1,4-diclor-2-butilenă; aceasta din urmă se izomerizează la 3,4-diclor-1-butilenă, care se transformă în cloropren prin dehidroclorurare:





Acest ansamblu de reacţii, despre a căror realizare tehnică se cunosc doar puţine informaţii, stă la baza procedeului Distillers de obţinere a cloroprenului.

Prin piroliza clorurii de vinil în reactor tubular confecţionat din oţel inoxidabil, la 450—650°C şi la timp de contact de 3,3 s s-a obţinut cloropren cu un randament de 78%, dar cu o conversie de numai 0,8%. [19]. Prin mărirea timpului de contact se măreşte şi conversia, dar totodată scade randamentul. Reacţia poate prezenta interes din punct de vedere teoretic:

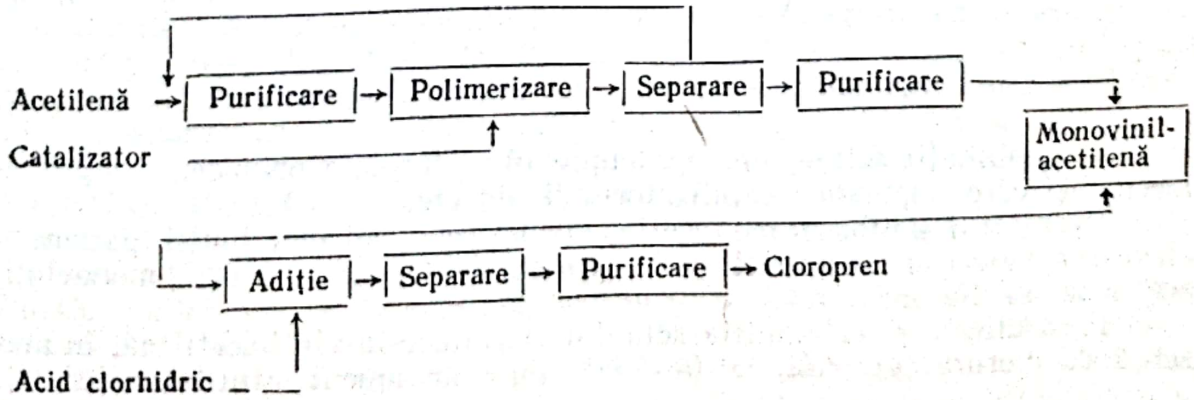
$$2H_2C{=}CHCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CH_2 + HCl$$

Tot interes strict teoretic prezintă şi alte metode de obţinere a cloroprenului, cum ar fi încălzirea unor amine clorurate ca $(CH_3)_2N(CH_2)_2CCl{=}CH_2$, cu soluţie de hidroxid de sodiu, cu randament de 90% [20,21], sau încălzirea cu alcalii a unor combinaţii cuaternare de amoniu, ca: $[(CH_3)_3NCH_2CH{=}CClCH_3]^+J^-$ [22] sau $(CH_2{=}CHCH_3)_2\ \{[CH_2{=}C(CH_3)CH_2]_3(CH_3CCl{=}CHCH_2)NH\}^+Br^-$ [23].

Între cele două procedee aplicate astăzi industrial există un raport asemănător sintezelor clorurii de vinil bazate pe acetilenă şi pe etilenă. Procedeul bazat pe acetilenă, mai scumpă, foloseşte acid clorhidric (de sinteză sau ca subprodus provenit în urma unor clorurări organice); procedeul bazat pe hidrocarburi C_4, mai ieftine şi mai accesibile, consumă clor dar produce acid clorhidric care trebuie consumat sau reoxidat. În plus, chimismul şi implicit separările sînt mai complicate. Cum însă nu există o cerere de cloropren care să crească în ritmul şi la volumul clorurii de vinil, nu pare probabilă apariţia unor fabricaţii combinate, ci mai curînd integrate în alte ansambluri, alegerea depinzînd de condiţiile locale.

c. Tehnologie

1). *Procedeul bazat pe acetilenă.* La baza acestui procedeu stau lucrările lui Nieuwland [24]. Schema sintezei cloroprenului din acetilenă este următoarea:



La trecerea acetilenei printr-o soluţie concentrată de clorură cuproasă cu adaos de clorură de amoniu, are loc o absorbţie rapidă cu formare de combinaţii complexe, care prin încălzire pun în libertate polimeri acetilenici. În prezenţa catalizatorului se ionizează hidrogenul acetilenic:

$$HC{\equiv}CH \longrightarrow H^+ \ldots\ldots\ldots\ldots {}^-C{\equiv}CH \qquad (1)$$

Moleculele ionizate, active, de acetilenă reacţionează cu alte molecule normale, cu formare de dimeri, trimeri etc.:

$$H^+ \ldots\ldots {}^-C{\equiv}CH \xrightarrow{+C_2H_2} \underset{\text{(vinil-acetilenă)}}{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH} \qquad (2)$$
(acetilenă)

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C^- \ldots H^+ \xrightarrow{+C_2H_2} \underset{\text{1,3-Hexadien-5-ină}}{2H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH} \qquad (3)$$

$$3HC{\equiv}CH \longrightarrow \underset{\text{Divinil-acetilenă}}{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2} \qquad (4)$$

În condiţiile de lucru apar şi alţi produşi, ca urmare a unor reacţii secundare:

— acetaldehidă, prin hidratarea acetilenei:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CHO \qquad (5)$$

— metil-vinil-cetonă, prin hidratarea vinil-acetilenei:

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3 \qquad (6)$$

— clorură de vinil, prin adiţia acidului clorhidric la acetilenă:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CHCl \qquad (7)$$

— cloropren, prin adiţia acidului clorhidric la vinil-acetilenă:

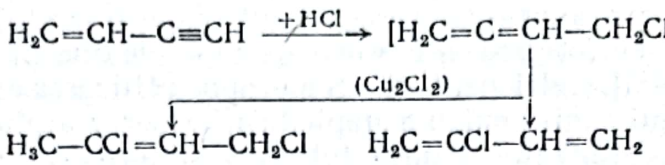
$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}{=}CH_2 \qquad (8)$$

— combinaţii solide, analoge cuprenului, formate prin ciclizarea polimerilor şi care impurifică catalizatorul lichid etc.

Rezultatul polimerizării acetilenei depinde de mai mulţi parametri ale căror valori se aleg astfel încît randamentul în produs util, monovinil-acetilenă, să fie maxim.

Faza ulterioară este adiţia acidului clorhidric la vinil-acetilenă, în prezenţă de clorură cuproasă, la 0—60°C, cu randament cantitativ [25,26].

Prin adiţia acidului clorhidric la vinil-acetilenă se formează întîi 4-clorbutadienă-1,2, care se transformă în cloropren, sau adiţionează încă o moleculă de acid clorhidric formînd 1,3-diclor-butilenă-2:



(9)

Purificarea acetilenei. O atenţie deosebită trebuie acordată îndepărtării urmelor de oxigen din acetilenă. Divinil-acetilena, care apare ca produs secundar în procesul de fabricare a vinil-acetilenei, formează cu uşurinţă peroxizi, care pot exploda. Din această cauză trebuie riguros respectat regimul de temperatură, pentru a evita supraîncălzirile care favorizează formarea peroxizilor şi măresc pericolul de explozie.

Purificarea acetilenei se realizează prin spălare cu soluţie de bicromat de potasiu în acid sulfuric pentru îndepărtarea H_2S, PH_3 şi a compuşilor cu arsen, urmată de contactarea cu o soluţie 10% de ditionat de sodiu pentru îndepărtarea oxigenului.

În tehnologiile moderne de obţinere a acetilenei, prin cracarea pur termică sau oxidativă a hidrocarburilor inferioare, se recurge la sisteme de purificare înaintată, folosind în special procedee pur fizice (v. clorura de vinil). Acetilena astfel rezultată este corespunzătoare fabricării cloroprenului şi are compoziţia următoare: C_2H_2 min. 98%, conţinut în diene 100 p.p. m., conţinut în acetilene superioare 10 p. p. m., iar compuşi cu P, As, S lipsă, restul inerte.

Catalizatorii. Catalizatorul de polimerizare a acetilenei constituie factorul cel mai important al procesului. El se prepară prin încălzirea soluţiei de sulfat de cupru şi clorură de sodiu în prezenţă de cupru metalic; soluţia redusă se filtrează sub presiune pentru eliminarea $Fe(OH)_3$ şi se răceşte, cristalizînd Cu_2O_2. Acesta se dizolvă în soluţie de clorură de amoniu acidulată cu acid clorhidric. Se depozitează în atmosferă de azot. Soluţiile epuizate se reactivează [55, 56] prin încălzire în prezenţa acidului clorhidric pînă la trecerea în soluţie a cuprului, filtrare şi readucere la compoziţia iniţială.

Pentru reacţie, componenta cea mai importantă, catalitic activă, este Cu_2Cl_2; celelalte au rolul de a îmbunătăţi activitatea sau alte proprietăţi ale catalizatorului. Activitatea catalizatorului de cupru creşte cu concentraţia lui; fiind puţin solubil în apă (1,52% la 25°C) [27], se măreşte solubilitatea Cu_2Cl_2 prin adaos de clorură de amoniu, cloruri de metale alcaline, acizi organici şi anorganici, clorhidraţi de amine, guanidină, piridină, chinolină etc. [28]. Nieuwland [29] a descris catalizatorul următor: 1 000 g Cu_2Cl_2, 390 g NH_4Cl, 100 g Cu (pulbere) şi 30 g HCl concentrat, în 425 cm³ apă, se încălzesc în absenţa aerului pînă la dizolvarea lui totală. Catalizatorul folosit în Germania [30,31] conţinea 62,5 p. Cu_2Cl_2, 36 p. NH_4Cl, 0,7 p. HCl concentrat 1-2 p. Cu (pulbere) şi 66 p. apă. Un mic adaos de cupru metalic [32] sau de substanţe antioxidante (hidrochinonă, pirogalol, rezorcină, cresol etc.) [33], protejează catalizatorul împotriva oxidării cu aer. Aciditatea catalizatoru-

lui trebuie menţinută prin adaos de acid clorhidric pentru a-i păstra activitatea.

O aciditate prea mare micşorează activitatea catalizatorului prin precipitarea sărurilor din soluţie şi măreşte cantitatea de acetaldehidă formată. La *p*H 2, viteza de formare a clorurii de vinil devine mai mare decît viteza de formare a vinil-acetilenei [34]. S-a propus utilizarea etilen-clorhidrinei ca dizolvant în locul apei, pentru a împiedica formarea acetaldehidei [33, 35, 36]; un astfel de catalizator reduce totodată şi formarea divinil-acetilenei (de exemplu 500 p. Cu_2Cl_2, 200 p. NH_4Cl, 1 000 p. etilen-clorhidrină), dar procesul devine neeconomic şi ca atare nu se aplică în tehnică.

Ca dizolvanţi se mai recomandă glicerina, glicolul, acizii organici. Foarte utile la obţinerea cloroprenului par a fi substanţele dispersante [37].

Numeroase reţete de catalizator întîlnite în literatura de specialitate constituie doar variante în jurul reţetelor iniţiale date de Nieuwland. Astfel recent se descrie un catalizator în două faze, prima fiind o soluţie de Cu_2Cl_2 solubilizată cu clorhidratul unei amine primare sau secundare cu peste şase atomi de carbon în amida anhidră a unui acid carboxilic cu peste şase atomi de carbon, iar a doua, unul sau mai mulţi monoalchil (hexil)-eteri ai monoetilen-glicolului; se indică obţinerea unui randament de 85%, la o conversie de 25% [38].

Pentru adiţia acidului clorhidric la vinil-acetilenă, catalizatorul cel mai activ este complexul Cu_2Cl_2 — NH_4Cl preparat în mod asemănător ca la polimerizarea acetilenei. Acest fapt a dus [39] la cercetarea posibilităţii de realizare a sintezei cloroprenului direct din acetilenă cu acid clorhidric. Clorura de amoniu poate fi înlocuită total sau parţial cu clorură de staniu sau cloruri de alte metale [40] sau poate lipsi. Catalizatorul se poate prepara prin dizolvarea Cu_2Cl_2 în amestec de uree, acetonă şi acetonitril [41]. Activitatea catalizatorului de cupru este mărită de sărurile de argint şi de mercur [41].

Un catalizator descris în ultimul timp şi format din 23 p. Cu_2Cl_2 şi 17 p. HCl în 60 p. apă, conţinînd 0,5% vol. poliester din etilen-glicol şi anhidridă ftalică în petrol lampant (10% în vol. faţă de catalizator) produce cloropren la 46°C la raport molar vinil-acetilenă—acid clorhidric, 5 (debit volumetric total 2,25l /l catalizator · min) cu un randament de 96—98% [42].

Condiţii de reacţie şi aparatură. Randamentele cele mai bune în vinil-acetilenă se obţin la 65—70°C [33, 34]. La temperaturi de peste 80°C se formează cantităţi mai mari de divinil-acetilenă, iar la temperaturi sub 50°C încep să precipite sărurile din soluţie.

Debitul optim de alimentare cu acetilenă este de 150-250 l/l catalizator · h [43]. În aceste condiţii se obţin la 70°C o conversie de 10—12% şi un randament de 72,2% de vinil-acetilenă şi 18—22% de divinil-acetilenă. O creştere a debitului de acetilenă peste valoarea indicată are ca urmare o mărire a randamentului şi o scădere a conversiei. Astfel [30], la un debit de 400—450 l/l · h la 60—70°C, se obţine o conversie de 6,3—6,5% şi un randament pînă la 80% vinil-acetilenă şi 10% divinil-acetilenă.

Alte condiţii fiind egale, înălţimea stratului de catalizator influenţează de asemenea mersul reacţiei. Într-un reactor vertical, conversia şi randamen-

tul cresc cu creşterea presiunii hidrostatice a coloanei de lichid, prin îmbunătăţirea transferului de masă între cele două faze.

Contactul între acetilenă şi soluţia catalitică trebuie să fie cît mai mare, pentru a se micşora cantitatea de divinil-acetilenă formată.

Din punctul de vedere al instalaţiei, reactorul are o importanţă principală la polimerizarea acetilenei [44]. Se pot utiliza următoarele tipuri de reactoare:

— cu umplutură udată, în care catalizatorul se introduce continuu pe la partea superioară; catalizatorul circulă de sus în jos, în contracurent cu acetilena;

— cu barbotare, de acetilenă în soluţia lichidă de catalizator (v. şi acrilonitrilul).

— cu barbotare şi agitare (turboabsorbitor), de tipul celor folosite la extracţia amoniacului sau a benzenului din gazele de conversie. Agitatorul, printr-o rotaţie rapidă, creează o ceaţă fină de catalizator pulverizat, datorită căreia suprafaţa de contact a fazelor atinge valori mari.

Dintre aceste tipuri de reactoare, primul prezintă dezavantajul folosirii de umpluturi care cimentează cu răşinile de polimerizare, cum şi dificultăţi la pomparea continuă a catalizatorului acid, uşor cristalizabil. Dintre reactoarele cu barbotare sînt corespunzătoare numai cele cu diametre mici, iar reactorul cu turboabsorbitor, deşi dă rezultate bune, deoarece pulverizarea gazului lichid nu depinde de viteza liniară a gazului în reactor, ci numai de agitare, prezintă inconveniente din punctul de vedere al coroziunii şi al etanşării axului.

Schema obţinerii monovinil-acetilenei este reprezentată în fig. II.46 [24].

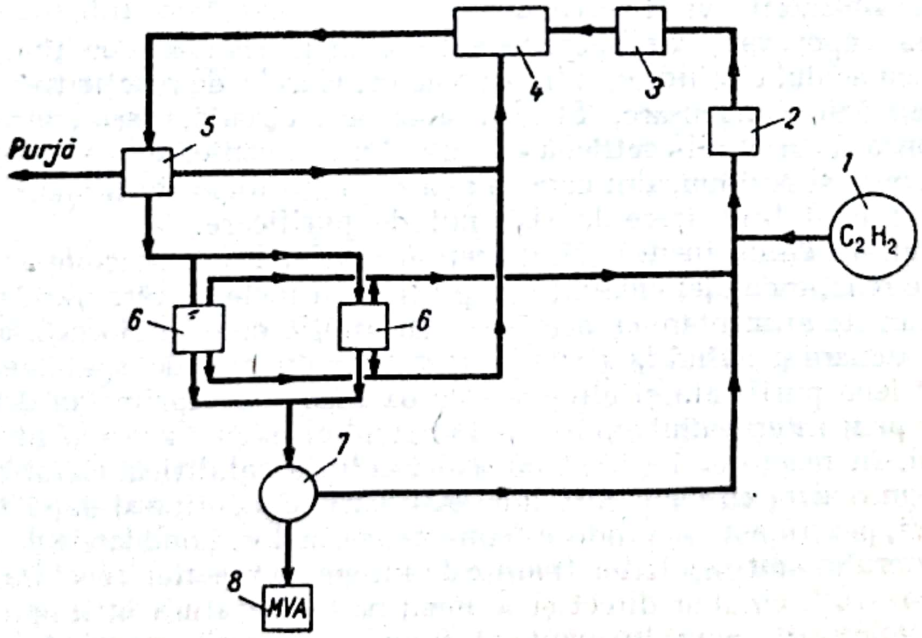


Fig. II.46. Schema obţinerii monovinil-acetilenei:
1 — rezervor de acetilenă; 2 — pompă; 3 — preîncălzitor; 4 — reactor; 5 — condensator-separator; 6 — condensatoare la temperaturi joase; 7 — secţia de rectificare; 8 — rezervor pentru vinil-acetilenă;

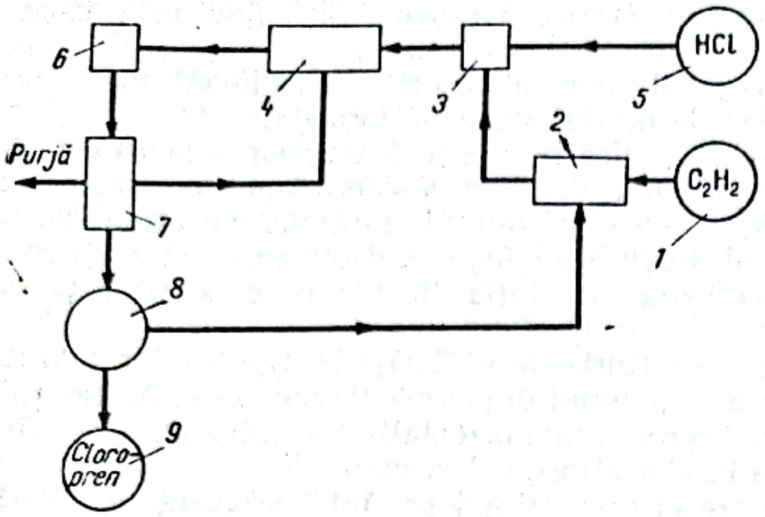


Fig. II.47. Schema obţinerii cloroprenului:
1 — rezervor pentru vinil-acetilenă; *2* — sistem de purificare; *3* — preîncălzitor; *4* — reactor; *5* — rezervor pentru acid clorhidric; *6* — schimbător de căldură; *7* — condensator-separator; *8* — sistem de fracţionare; *9* — rezervor pentru cloropren brut.

Acetilena purificată este trimisă în reactor. Efluentul, după condensare, se separă continuu într-un strat apos care se recirculă la reactor, un strat uleios de divinil-acetilenă care se evacuează continuu şi o fază gazoasă; după uscare (eventual cu carbid) şi comprimare, gazul este condensat la temperatură joasă (puţin peste temperatura de fierbere a acetilenei, —84°C). Acetilena necondensată se recirculă la comprimare, iar faza lichidă colectată trece în secţia de distilare, din care acetilena se recirculă, iar vinil-acetilena brută se colectează pentru purificare. Condensatoarele funcţionează alternativ, pentru a se putea evacua gheaţa depusă.

Fabricarea cloroprenului decurge după schema din fig. II.47 [24] asemănătoare obţinerii vinil-acetilenei.

După vaporizare, vinil-acetilena trece prin sistemul de purificare şi, împreună cu acidul clorhidric, intră în reactor. Gazele de reacţie trec printr-un sistem de răcire-condensare. Stratul apos se recirculă, iar stratul organic se fracţionează în vinil-acetilenă — care după purificare se recirculă —, cloropren brut şi reziduu, din care se poate separa diclor-butilenă.

Cloroprenul brut trece la sistemul de purificare.

Instalaţia de obţinere a vinil-acetilenei (fig.II.48), se compune dintr-o coloană de reacţie de oţel emailat, umplutură cu inele de ceramică, prevăzută cu racorduri de alimentare cu acetilenă, cu soluţie de acid clorhidric şi racorduri de evacuare şi avînd la partea superioară un cap de spumare.

Acetilena purificată şi eliberată de oxigen se comprimă la 0,4 at şi se introduce prin intermediul unui vas tampon plin cu inele, cu un debit de 200 Nm^3/h în reactorul încărcat cu 900 l soluţie catalitică. Catalizatorul se introduce în reactor cu temperatura de 60°C care se menţine şi după întrerupere a reacţiei, pentru a nu se produce depunerea sărurilor. Conductele de circulaţie a catalizatorului sînt încălzite. Înainte de începerea reacţiei, reactorul se încălzeşte la 65—70°C cu abur direct şi se menţine temperatura în timpul reacţiei prin introducere de abur în manta. Căldura de reacţie este îndepărtată cu excesul de acetilenă, prin evaporarea apei din soluţia de catalizator, prin răcirea mantalei reactorului. Producţia specifică este de 50 g monovinil-acetilenă/l catalizator·h, iar conversia acetilenei este de 10—12%. Apa şi acidul clorhi-

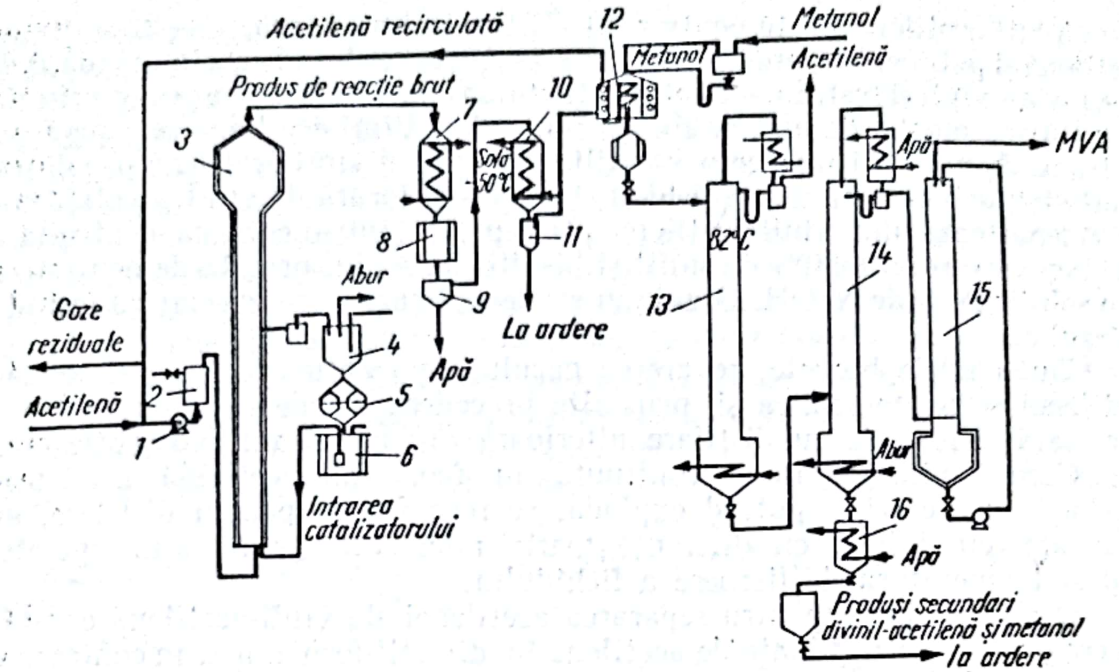


Fig. II.48. Schema instalaţiei pentru obţinerea monovinil-acetilenei:
1 — compresor de acetilenă; *2* — vas tampon; *3* — reactor; *4* — vas de desorbţie a gazelor din catalizator; *5* — filtru; *6* — rezervor de catalizator; *7, 8, 10, 12* — răcitoare; *9, 11* — separatoare de apă; *13* — coloană de desorbţie a acetilenei; *14* — coloană de rectificare a monovinil-acetilenei; *15* — coloană de spălare cu soluţie sulfit-bisulfit.

dric antrenate din catalizator se completează continuu dintr-un rezervor de acid clorhidric diluat. Catalizatorul se află în continuă circulaţie în contracurent cu acetilena.

După o lună, conversia scade cub 10% şi catalizatorul se regenerează. Fracţiunile volatile se îndepărtează cu vapori de apă, polimerii insolubili se filtrează, iar catalizatorul se concentrează prin adaos de cupru (pulbere) şi evaporare.

Amestecul gazos care iese din reactor trece la o condensare fracţionată într-un sistem de răcitoare, în care se separă întîi apa şi acetaldehida, apoi vinil-acetilena brută de acetilena nereacţionată; pentru a evita congelarea apei în răcitoarele cu solă de —50°C, se adaugă continuu sau periodic o cantitate mică de metanol.

Sistemul de condensare este întîi răcit cu apă şi apoi cu solă la +5°C. Apa şi acetaldehida dizolvate se evacuează din separatoarele de faze prin intermediul unor sifoane. După îndepărtarea excesului de apă prin congelare cu solă, se condensează vinil-acetilena, în prealabil amestecată cu metanol la —30°C. Produsul de reacţie se degazează de acetilenă şi se distilă evacuîndu-se ca produs de bază divinil-acetilena brută.

Acetilena nereacţionată, separată la condensarea vinil-acetilenei, conţine 0,5—0,8% vinil-acetilenă, acetaldehidă şi gaze inerte. O parte se purjează, iar restul, după adaos de acetilenă proaspătă, se recirculă. Prezenţa acetaldehidei în gazul recirculat micşorează viaţa catalizatorului.

Vinil-acetilena brută conţine 70—73% vinil-acetilenă, 18—22% divinil-acetilenă şi polimeri superiori, 1,5—2,2% acetilenă, 2,4—3% acetaldehidă, 0,2% clorură de vinil şi restul metanol. Acetilena se îndepărtează continuu prin fierbere într-o coloană de oţel de dimensiuni mici. Vinil-acetilena se separă prin distilare de produşii mai greu volatili: metanol, divinil-acetilenă şi polimeri, şi este impurificată cu acetaldehidă şi urme de clorură de vinil. Acetaldehida se îndepărtează din vinil-acetilenă prin spălare într-o coloană căptuşită cu cauciuc, cu o soluţie 20% de sulfit şi bisulfit de sodiu, urmată de neutralizare cu o soluţie 20% de NaOH. Gazul pur se depozitează în rezervoare cu închidere hidraulică.

După unele brevete, separarea gazului de reacţie de la polimerizarea acetilenei se poate realiza şi prin alte procedee: condensare cu rectificare ulterioară, absorbţie cu distilare ulterioară din absorbant, adsorbţie etc.

Cum divinil-acetilena conţinută în monovinil-acetilenă este foarte sensibilă la încălzire, putînd exploda, se recomandă, pentru distilare, evaporatoare cu talere, cu diferenţe foarte mici între temperatura peretelui cald şi temperatura de fierbere a lichidului.

O altă variantă pentru separarea acetilenei de vinil-acetilenă constă în trecerea unei soluţii diluate de acetilenă în dimetil-formamidă în contracurent cu amestacul de gaze de reacţie. Acetilena se separă sub formă de gaz, iar monovinil-acetilena trece în soluţie (fig.II.49). Divinil-acetilena prezentă în

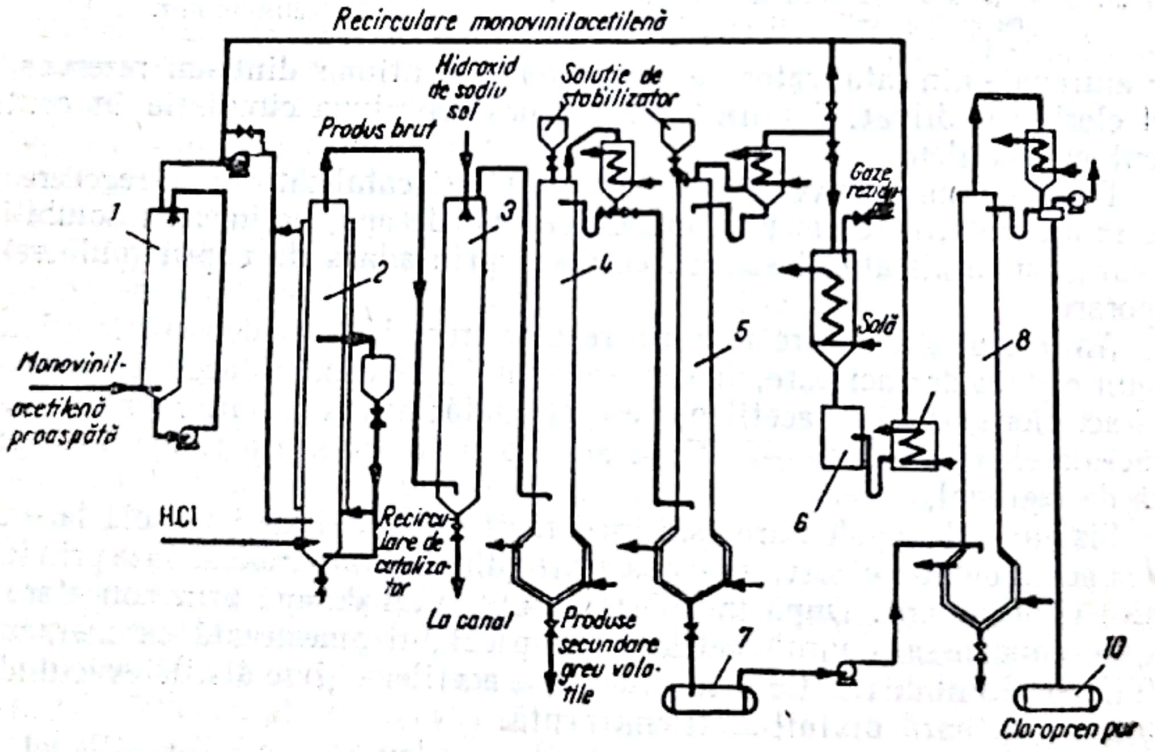


Fig. II.49. Schema instalaţiei pentru obţinerea cloroprenului:
1 — coloană pentru spălarea monovinil-acetilenei; *2* — reactor; *3* — coloană de neutralizare; *4* — coloană de separare a produselor grele; *5* — coloană de separare a monovinil-acetilenei; *6* — rezervor de monovinil-acetilenă recuperată; *7* — rezervor de produse grele; *8* — coloană de rectificare a cloroprenului; *9* — rezervor de cloropren.

soluție se extrage cu alt dizolvant organic, nemiscibil cu dimetil-formamida, și se polimerizează, putînd fi folosită la obținerea de uleiuri [46].

Instalația pentru sinteza monovinil-acetilenei prezintă un pericol accentuat de explozie. Ea se prevede cu sisteme de inundare cu azot și se izolează de restul instalației de cloropren prin ziduri de beton.

Instalația industrială pentru fabricarea cloroprenului este asemănătoare cu cea pentru fabricarea vinil-acetilenei. Din cauza acțiunii puternic corosive a acidului clorhidric și a produselor de reacție, instalația trebuie confecționată din materiale speciale, rezistente la coroziune; în acest scop se întrebuințează materiale refractare antiacide, oțel tip Hastelloy, email.

Într-un reactor umplut cu soluție catalitică care conține 30% Cu și 4—5% HCl, la temperatura de reacție, se alimentează cu vinil-acetilenă, gaz din care s-au îndepărtat urmele de oxigen provenite de la depozitare, 160—170 l/l · h și acid clorhidric (gaz) 15—16 l/l · h, sau soluție în cantitate corespunzătoare.

Temperatura de reacție se menține între 30 și 60°C, prin răcire și recirculare a gazelor. Acidul clorhidric se introduce astfel încît soluția catalitică să-și păstreze compoziția constantă, reglarea și automatizarea efectuîndu-se pe baza presiunii sistemului.

Productivitatea reactorului este de 80—100 g cloropren/l catalizator · h.

Conversia la cloropren este de 8—9%, iar randamentul de 70—85%.

Viața catalizatorului într-un reactor tip coloană este de 5—6 luni; se regenerează ca și catalizatorul folosit pentru fabricarea vinil-acetilenei. Cuprul metalic poate fi îndepărtat din catalizator și prin deplasare cu zinc metalic.

Gazele de reacție sînt neutralizate prin spălare cu hidroxid de sodiu, trec printr-un schimbător de căldură tubular, apoi printr-un condensator cu solă în care se separă apa, cloroprenul și monovinil-acetilena nereacționată. Gazele sînt evacuate. Apa se separă și se reintroduce în reacție. Condensatul organic este fracționat, separîndu-se într-o primă coloană produsele grele; monovinil-acetilena nereacționată și cloroprenul care trec ca produs de vîrf se redistilă după condensare, iar monovinil-acetilena se recirculă.

Cloroprenul brut se separă de apă, care se introduce în reactor, în cazul în care se lucrează cu acid clorhidric gazos; se obține un produs care conține circa 93% cloropren și 5% 1,3-diclor-butilenă-2. După uscare în turnuri cu clorură de calciu, se separă vinil-acetilena dizolvată prin antrenare cu azot sau prin distilare la 360 mmHg.

Purificarea cloroprenului se realizează de obicei printr-o serie de distilări [47—50] în vid.

Din cauza tendinței de polimerizare a cloroprenului, favorizată de umiditate, produsul tehnic trebuie uscat cu deosebită atenție, în diferite faze de separare și purificare.

O compoziție tipică de amestec de reacție conține 16 p. cloropren, 1,5 p. uleiuri de diclor-butilenă și clor-butadiene, 0,1 p. metil-vinil-cetonă, 148 p. vinil-acetilenă și 9 p. (în greutate) apă [51].

Amestecul gazos de reacţie este spălat cu apă, uscat şi distilat în absenţa oxigenului şi în prezenţa unor inhibitori de polimerizare. Cea mai mare parte a monovinil-acetilenei se separă într-o primă treaptă de distilare. Din reziduu, cloroprenul saturat cu monovinil-acetilenă este separat de impurităţi într-o a doua treaptă în care este antrenat cu un curent de monovinil-acetilenă gazoasă.

În a treia treaptă, monovinil-acetilena este îndepărtată din cloropren cu ajutorul unui curent de gaze inerte lipsite de oxigen.

Reziduul de la distilare constă din polimeri de cloropren şi diclor-butilenă, care se poate separa printr-o nouă distilare. Ea se poate dehidroclorura sau condensa cu polisulfuri, din care rezultă ulterior polimeri, folosiţi ca materiale peliculogene.

Cloroprenul tehnic are compoziţia următoare, în % greut.:

monovinil-acetilenă	0,005 — 0,007
cloropren	93,37 — 94,14
1-clor-1,3-butadienă	3,82 — 4,20
divinil-acetilenă	1,70 — 2,02
metil-vinil-cetonă	0,33 — 0,3

Impurităţile pot influenţa nu numai procesul de polimerizare, ci şi proprietăţile fizico-mecanice ale polimerului.

O cromatogramă tipică a cloroprenului tehnic purificat prin sorbţie este reprezentată în fig. II.50.

Purificarea prin absorbţie pe Al_2O_3 sau pe argile activate poate elimina monovinil-acetilena şi metil-vinil-cetona, ridicînd puritatea la 95%, fără a elimina însă în special divinil-acetilena şi 1-clor-1,3-butadiena. Puritatea practic de 100% se poate atinge numai în condiţii de distilare severe, pe coloana cu minimum 60 talere teoretice la reflux mare (1 : 50), şi în consecinţă cu productivitate mică.

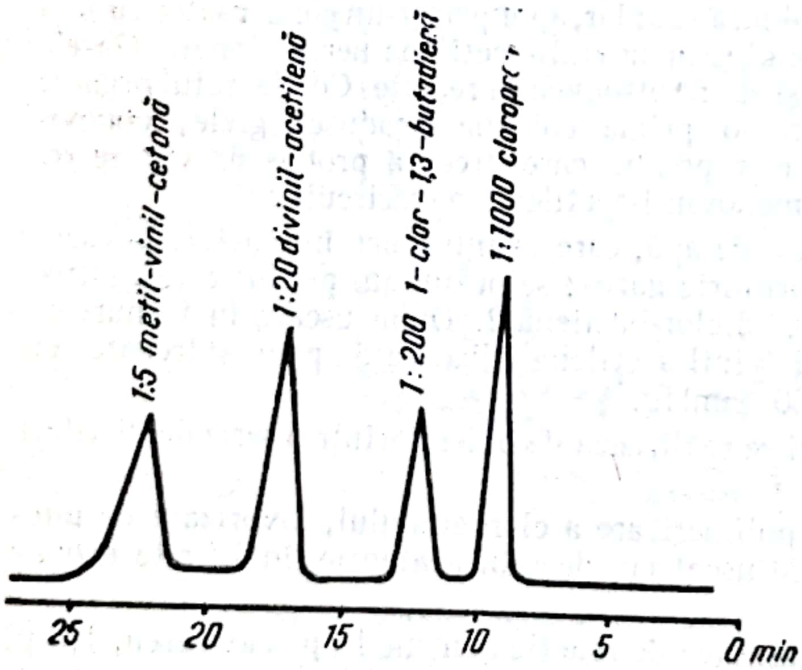


Fig. II.50. Cromatograma cloroprenului tehnic purificat prin sorbţie.

Schemele de fabricaţie menţionate au numeroase variante, care după datele din literatura de specialitate nu se aplică în industrie.

Astfel, dimerizarea acetilenei la vinil-acetilenă se poate realiza şi în fază de vapori, trecînd acetilena la temperaturi nu peste 80°C peste un catalizator

care conţine o sare cuproasă şi o sare alcaluină, alclio-pămîntoasă sau de amoniu a acizilor clorhidric, sulfuric sau fosforic, pe un suport de cărbune, pămînt, piatră ponce etc. [52]. La 100—180°C, pe un catalizator cu o compoziţie asemănătoare, căruia i se adaugă substanţe organice cu azot, alcooli alifatici sau acizi organici, se indică obţinerea unor randamente de 93—95% [53, 54].

Pentru acelaşi domeniu de temperatură se mai propun catalizatori Cu_2Cl_2 (100 g) — NH_4Cl (54 g) pe suport (200 g) cu o viaţă de 19—20 h [55] sau clorură cuproasă — clorură de magneziu — uree [56].

La folosirea unui catalizator de clorură cuproasă (5 kg) — clorhidrat de metil-amină (5 kg) se obţine un produs cu 80% vinil-acetilenă şi 15% polimeri superiori [57]. Se indică posibilitatea de a se lucra şi la temperaturi pînă la 300°C [58] sau chiar la 300—800°C peste aur, argint, molibden depuse pe suport [59].

Peste un catalizator, obţinut din piatră ponce impregnată întîi cu $Al_2(SO_4)_3$ şi apoi cu soluţie de Cu_2Cl_2 şi NH_4Cl, la 80—100°C [60] şi cu un debit de 41,2 l C_2H_2/l catalizator · h, se formează vinil-acetilenă cu o conversie de circa 10%.

Un alt procedeu îl constituie adiţia acidului clorhidric la monovinil-acetilenă în fază de vapori [61] peste cărbune activ cu halogenuri metalice.

Variantele continue de obţinere a cloroprenului nu pot folosi amestecul brut vinil-acetilenă — acetilenă, din cauza reacţiei acetilenei cu acidul clorhidric. La diluare cu azot în raportul 1 : 4, din vinil-acetilenă se obţine în sistem continuu cloropren cu randament de 43,4%, lucrînd sub temperatura de fierbere a cloroprenului. Se folosesc reactoare tip coloană sau cu agitare.

Se realizează de asemenea un procedeu continuu prin circularea soluţiei catalitice printr-o zonă de reacţie la 40—65°C, în contracurent cu vapori de vinil-acetilenă. Soluţia catalitică, din care s-au îndepărtat răşinile este recirculată cu acid clorhidric şi trecută peste cupru metalic înainte de a fi recirculată.

Se indică de asemenea legarea sintezei de vinil-acetilenă cu hidroclorurarea într-o singură fază [62].

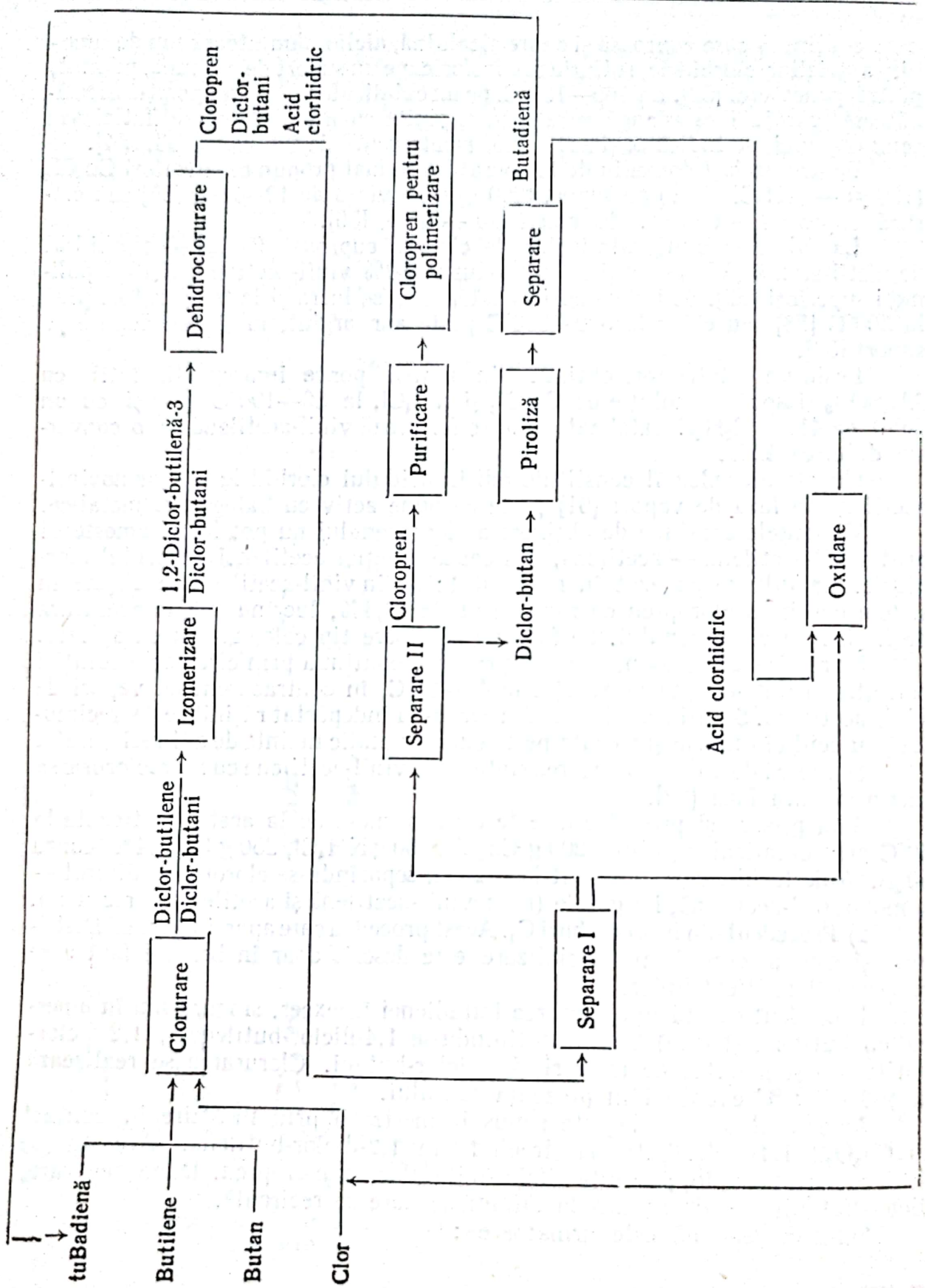
S-au propus şi procedee directe care pornesc de la acetilenă trecută la 60°C prin catalizator (soluţie 200 g Cu_2Cl_2, 100 g NH_4Cl, 250 g HCl 14%, cupru 50 g). Amestecul gazos este răcit la —20°C, separîndu-se cloropren, divinil — şi monovinil-acetilenă, iar gazele (monovinil-acetilenă şi acetilenă) se recirculă.

2) **Procedeul din hidrocarburi C_4.** Acest procedeu care aparţine firmei Distillers şi este în curs de industrializare este descris doar în brevete fără a se cunoaşte detaliile tehnice.

Procedeul constă în clorurarea butadienei în exces, singură sau în amestec cu butilene şi (sau) butan, obţinîndu-se 1,4-diclor-butilenă-2, 1,2-diclor-butilenă-3 şi amestec de izomeri de diclor-butani. Clorurarea se realizează la 460—520 °C eventual în prezenţa azotului.

Amestecul de reacţie este supus izomerizării prin încălzire în contact cu Cu_2O_2, 1,4-diclor-butilena trecînd în 1,2-diclor-butilenă. Aceasta se dehidroclorurează în prezenţa diclor-butanilor la cloropren. După separare, diclor-butanii se pirolizează la butadienă care se recirculă.

Schema generală este următoarea:


tuBadienă
Butilene
Butan
Clor
Clorurare
Diclor-butilene
Diclor-butani
Izomerizare
1,2-Diclor-butilenă-3
Diclor-butani
Dehidroclorurare
Cloropren
Diclor-butani
Acid clorhidric
Separare I
Separare II
Cloropren
Purificare
Cloropren pentru polimerizare
Diclor-butan
Piroliză
Separare
Butadienă
Acid clorhidric
Oxidare

Dehidroclorurarea se realizează prin tratare cu soluţii de hidroxid alcalin. Amestecul diclor-butilenă cu circa 10% diclor-butani se tratează cu 25% exces molar NaOH 10% la 86°C; reziduul, conţinînd 60% diclor-butan, se trimite la piroliză. Alte variante constau în dehidroclorurarea la 200°C în mediu de nitrobenzen cu 4% clorură de zinc sau tricresil-fosfat cu 10% clorură cuproasă; în mediu apos alcalin în prezenţă de sulfuri alcaline (0,5% sulfură de sodiu în NaOH 10%), de compuşi organici cu sulf sau inhibitori de polimerizare ca de exemplu acid picric. Se obţin la 100°C, randamente de 62—66%, şi conversii de 53% [7—18].

Cloroprenul se purifică în modul descris mai înainte.

Butadiena poate fi clorurată direct la cloropren, la temperatură înaltă (peste 500°C); produsul de reacţie se răceşte şi se distilă; acidul clorhidric se separă în vîrf. Din reziduu, butadiena se extrage cu diclor-butilene la —30... 0°C şi se recirculă la clorurare [63].

Depozitare, toxicitate. Cloroprenul se depozitează în vase de oţel, fără presiune, în special în atmosferă de gaz inert. Ca inhibitori de polimerizare se utilizează circa 0,1% (în greut.) dintr-un antioxidant şi inhibitor cum ar fi fenoli, pirogalol, mercaptani, amine, compuşi nitro-aromatici etc. [64]. Drept stabilizatori se mai indică fenotiazina [47, 65], trietil-fosfitul [66], N-nitrozodifenil-amina, hidrochinona şi pirocatechina [47].

Cloroprenul are acţiune fiziologică, fiind resorbit prin piele. În concentraţii mici irită mucoasa ochilor, iar în concentraţii mai mari provoacă oboseală, toropeală, somn şi în final moartea. În prezenţa oxigenului din aer, cloroprenul este toxic. Concentraţia maximă admisibilă în aer este de 90 mg/m³ [1], sau 25 p.p.m. Pragul de miros al cloroprenului în apă este de 0,25—0,50 mg/l. Concentraţia limită în apele reziduale este de 0,5—5,0 mg/l [67]. Din apele reziduale, cloroprenul se poate îndepărta cu diatomite sau cu argile adsorbante.

d. Constante fizice

Cloroprenul se pezintă sub forma unui lichid cu miros iritant. Principalele sale constante fizice sînt date în tabelele II.43 şi II.44.

Tabela II.43

Constantele fizice ale cloroprenului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	88,54
Densitatea, g/cm³	
d_{20}^{20}	0,9583
d_4^{20}	0,9585
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4583
Căldura de polimerizare ΔH, kcal/mol	$-16,2 \pm 0,3$
Căldura de evaporare, cal/mol	7090 [3]
Viscozitatea, cP	0,394 [3]
Presiunea de vapori, mm Hg	$p = \frac{1545,3}{T} + 7,537$ [3]
Momentul de depolimerizare în soluţie benzenică	1,43 [50]

Dehidroclorurarea se realizează prin tratare cu soluţii de hidroxid alcalin. Amestecul diclor-butilenă cu circa 10% diclor-butani se tratează cu 25% exces molar NaOH 10% la 86°C; reziduul, conţinînd 60% diclor-butan, se trimite la piroliză. Alte variante constau în dehidroclorurarea la 200°C în mediu de nitrobenzen cu 4% clorură de zinc sau tricresil-fosfat cu 10% clorură cuproasă; în mediu apos alcalin în prezenţă de sulfuri alcaline (0,5% sulfură de sodiu în NaOH 10%), de compuşi organici cu sulf sau inhibitori de polimerizare ca de exemplu acid picric. Se obţin la 100°C, randamente de 62—66%, şi conversii de 53% [7—18].

Cloroprenul se purifică în modul descris mai înainte.

Butadiena poate fi clorurată direct la cloropren, la temperatură înaltă (peste 500°C); produsul de reacţie se răceşte şi se distilă; acidul clorhidric se separă în vîrf. Din reziduu, butadiena se extrage cu diclor-butilene la —30... 0°C şi se recirculă la clorurare [63].

Depozitare, toxicitate. Cloroprenul se depozitează în vase de oţel, fără presiune, în special în atmosferă de gaz inert. Ca inhibitori de polimerizare se utilizează circa 0,1% (în greut.) dintr-un antioxidant şi inhibitor cum ar fi fenoli, pirogalol, mercaptani, amine, compuşi nitro-aromatici etc. [64]. Drept stabilizatori se mai indică fenotiazina [47, 65], trietil-fosfitul [66], N-nitrozodifenil-amina, hidrochinona şi pirocatechina [47].

Cloroprenul are acţiune fiziologică, fiind resorbit prin piele. În concentraţii mici irită mucoasa ochilor, iar în concentraţii mai mari provoacă oboseală, toropeală, somn şi în final moartea. În prezenţa oxigenului din aer, cloroprenul este toxic. Concentraţia maximă admisibilă în aer este de 90 mg/m³ [1], sau 25 p.p.m. Pragul de miros al cloroprenului în apă este de 0,25—0,50 mg/l. Concentraţia limită în apele reziduale este de 0,5—5,0 mg/l [67]. Din apele reziduale, cloroprenul se poate îndepărta cu diatomite sau cu argile adsorbante.

d. Constante fizice

Cloroprenul se pezintă sub forma unui lichid cu miros iritant. Principalele sale constante fizice sînt date în tabelele II.43 şi II.44.

Tabela II.43

Constantele fizice ale cloroprenului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	88,54
Densitatea, g/cm³	
d_{20}^{20}	0,9583
d_4^{20}	0,9585
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4583
Căldura de polimerizare ΔH, kcal/mol	$-16,2 \pm 0,3$
Căldura de evaporare, cal/mol	7090 [3]
Viscozitatea, cP	0,394 [3]
Presiunea de vapori, mm Hg	$p = \frac{1545,3}{T} + 7,537$ [3]
Momentul de depolimerizare în soluţie benzenică	1,43 [50]

Tabela II. 44

Presiunile de vapori ale cloroprenului

p, mm Hg	*t*,°C
100	6,4
300	32,8
400	40,5
500	46,9
760	59,4

Cloroprenul este puţin solubil în apă dar foarte solubil în dizolvanţii uzuali. În literatura de specialitate se mai descrie structura moleculară a cloroprenului [68], spectrul în infraroşu [69], cum şi spectrul Raman [70].

e. Metode de analiză

Vinil-acetilena se poate determina prin oxidare cu $HgSO_4$ în soluţie apoasă de H_2SO_4 [71]. Concentraţia în vinil-acetilenă a cloroprenului s-a determinat prin tratare cu o soluţie amoniacală de $AgNO_3$ [72]; se formează vinil-acetilena de argint şi se pune în libertate o cantitate echivalentă de acid azotic.

Concentraţia cloroprenului se poate stabili prin determinarea halogenului sau prin reacţia de condensare cu anhidridă maleică. Se mai aplică de asemenea cromatografia de gaze cum şi metode spectrofotometrice.

Determinarea cloroprenului în amestec cu acetaldehidă, acetilenă, mono- şi divinil-acetilenă, clorură de vinil, metil-vinil-cetonă şi diclorbutilenă se poate efectua prin cromatografie de gaze în două trepte, pe coloană de kieselgur (0,3—0,4 mm) spălat cu acid sulfuric şi impregnat cu 20% di-(2-metoxi-etil)-ftalat, cu hidrogen drept gaz purtător [73] sau la 55°C pe Rysorbem B.L.K. cu 10% dimetil-glicol-ftalat, în care caz se pune în evidenţă şi 1-clor-1,3-butadiena [74].

BIBLIOGRAFIE

1. Europ. Chem. News. Suppl., **26**, febr. 1965. p. 12.
2. Chem. Eng., **13**, sept. 1965, p. 105.
3. Chem. Eng. News., 2, febr., 1965, p. 27.
4. Brev. amer. 2 923 748/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 9762, *d*.
5. *Herbertz T.* Berichte, **92**, 1959, p. 541.
6. Brev. jap. 158 294/1943; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 1126 *i*.
7. Brev. amer. 2 942 038/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 20874 *b*.
8. Brev. englez 798 205/1958; Chem. Abstr., **54**, 1959, p. 4130 *d*.
9. Brev. englez 804 254/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 7985 *a*.
10. *Pudovik, A. N.* J. Obsc. Him., **19**, 1949, p. 1179.
11. Brev. englez 825 608/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, 15244 *b*.
12. Brev. amer. 239 1827/1945; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 1347.
13. *Richter, P.* Chem. průmysl., **7**, 1957, p. 268.
14. *Klebanski, A. L.* J. Prikl Him., **9**, 1936, p. 1985.
15. Brev. amer. 2 524 383/1950; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 1376 *g*.
16. Brev. germ. 1 115 236/1960; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 8560 *b*.
17. Brev. amer. 2 922 826/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 8632 *b*.
18. Brev. englez 862 500/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 18592 *g*.
19. Brev. amer. 2 635 122/1953; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 7812 *i*.

20. *Babaian, A. T., Grigorian, A. A., Martiroşian, G. T.* Dokl. Akad. Nauk Arm. S.S.R., **26**, 1958, p. 153; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 19906 *g*.
21. *Babaian, A. T., Grigorian A. A., Martiroşian, G. T.* J. Obsc. Him., **29**, 1959, p. 386.
22. *Babaian, A. T.* Izvest Vişih Uceb. Zav. Him. i Him. Technol., **2**, 1959. p. 594.
23. *Babaian, A. T., Vartanian, N. G., Zubarov, I. V.* J. Obsc. Him., **25**, 1955, p. 1610.
24. *Nieuwland, J., Vogt, R.R.* Himiia aţetilen. trad. în l. rusă. Moscova, Inostr. Literatur, **1947**.
25. Brev. franc. 721 532/1931; Chem. Abstr., **26**, 1932, p. 4061.
26. Brev. amer. 1 950 4434/1934; Chem. Abstr., **28**, 1934, p. 3271.
27. *Hodgman, C. D.* Handbook of Chemistry and Physics I., 1945—1955, p. 846, 1599.
28. Brev. jap. 153 480/1942; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 3023.
29. *Nieuwland, J. A., Calcott, W. S.*, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 4197.
30. BIOS, 1293/1947.
31. BIOS, 137/1945.
32. Brev. japonez 179 364/1949; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 1577.
33. Brev. japonez 156 738/1943; Chem. Abstr., **45**, 1950, p. 1525.
34. FIAT 1199/1947.
35. Brev. japonez 154 814/1943; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 1525.
36. Brev. japonez 158 068/1943; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 1126.
37. Brev. englez 450 761/1936.
38. Brev. englez 940 662/1962.
39. Brev. amer. 1 950 435/1934; Chem. Abstr., **28**, 1934, p. 3270.
40. *Josinaga, H.* J. Chem. Soc. Japan. **68**, 1947, p. 11; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 7899.
41. Brev. japonez 153 195/1942; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 3515.
42. Brev. amer. 2 923 748/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 9762 *d*.
43. *Tichy Y.* Chem. průmysl., **5/30**, 1955, p. 493.
44. *Smirnov, N. I.* Sintetisceskie Kauciuki. Ed. II, Leningrad, Goshimizdat, 1954, p. 251.
45. *Jurih, L. G.* Kauciuk i rezina., 1937, p. 3; Chem. Zentr. 1937, II 2755.
46. Brev. englez 945 778/1962.
47. Brev germ. 1 114 806/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, 11769.
48. Brev. englez 859 401/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 13313.
49. Brev. germ. 1 079 032/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 16421 *b*.
50. Brev. germ. 1 026 305/1958; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 10859 *b*.
51. Brev. englez 902 399/1962.
52. Brev. franc. 788 309/1935; Chem. Zentr., **1936**, II 937.
53. Brev. franc. 824 453/1937; Chem. Zentr., **1938**, II 967.
54. Brev. germ. 720 513; Chem. Abstr., **37**, 1943, p. 5989.
55. Brev. germ. 720 513; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 3742.
56. Brev. amer. 2 222 394/1941; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 1807.
57. Brev. franc. 829 617/1937; Chem. Zentr., **1938**, II 3460.
58. Brev. elveţian 206 175/1939; Chem. Zentr., **1940**, I 3706.
59. Brev. franc. 797 935/1935; Chem. Zentr., **1936**, II 2017.
60. Brev. japonez 159 002/1943; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 7950.
61. Brev. amer. 1 950 434/1934.
62. Brev. amer. 1 950 435/1934.
63. Brev. englez 981 387/1963.
64. *Williams, J., Walker H. W.* Ind. Eng. Chem., **25**, 1933, p. 199.
65. Brev. germ. 1 101 398/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 6168 *a*.
66. Brev. amer. 3 060 245/1961; Chem. Abstr., **58**, 1963, p.1615 *b*.
67. *Ivanov, V. A.* Trudî Voron. Med. Inst., **36**, 1960, p. 221; Chem. Abstr., **56**, 1962. p. 6315 *b*.
68. *Akişin, P. A., Vilkov, L. Y., Tataevski, V. M.* Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., **118**, 1958 p. 117.
69. *Szaesz, G. J., Sheppard, N.* Trans. Faraday Soc., **49**, 1953, p. 358.
70. *Batuev, M. I.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **132**, 1960, p. 581.
71. *Krüger, R., Gösl, T.* Angew. Chem., **65**, 1953 p. 557.
72. *Strand, F., Klétil, M.* Chem. Listy, **45**, 1951, p. 220.
73. *Brodsky, J., Macka, M., Mikl, O.* Chem. průmysl., **10**, nr. 9, 1960, p. 460.
74. *Brodsky, J., Bozdek, M., Lukas, J., Hradak, F.* Chem. průmysl., **15**, 1965, p. 28.

Scanned with OKEN Scanner

III

ACIZI ŞI DERIVAŢI

1. ACIDUL ACRILIC ŞI DERIVAŢI

a. Generalităţi

Intervalul larg de variaţie al proprietăţilor fizice ale polimerilor acrilici permite utilizarea acestora în diferite domenii. Datorită rezistenţei lor remarcabile la expunerea la lumină solară, căldură şi intemperii se folosesc frecvent pentru acoperiri care rămîn timp îndelungat în aer liber [1, 2].

Homopolimerii reprezintă un procent mic (circa 2% pentru S.U.A.) din totalul materialelor plastice produse, din cauza preţului lor încă ridicat; monomerii acrilici sînt folosiţi în deosebi pentru producţia de copolimeri.

Acidul acrilic şi esterii săi se fabrică printr-o varietate de metode, dintre care cel puţin şase se aplică industrial. Acest fapt provine din volumul restrîns al producţiei de acrilaţi, de obicei integrate unei alte fabricaţii, ceea ce permite întrebuinţarea în condiţii economice de ansamblu, a unor materii prime ca acrilonitrilul, β-propiolactona etc. Pentru fabricarea unor cantităţi mai mari de derivaţi ai acidului acrilic se porneşte de la acetilenă; este probabil că trecerea la o materie primă mai ieftină şi mai accesibilă ca de exemplu propilena va coborî preţul acrilaţilor şi va înlesni creşterea utilizării lor.

Dintre numeroşii acrilaţi descrişi în literatură, unii preparaţi în special în scopuri de cercetare, se fabrică industrial acidul acrilic, esterii săi de la metil pînă la 2-etil-hexil, acrilaţi ai unor alcooli fluoruraţi precum şi ai unor glicoli [3].

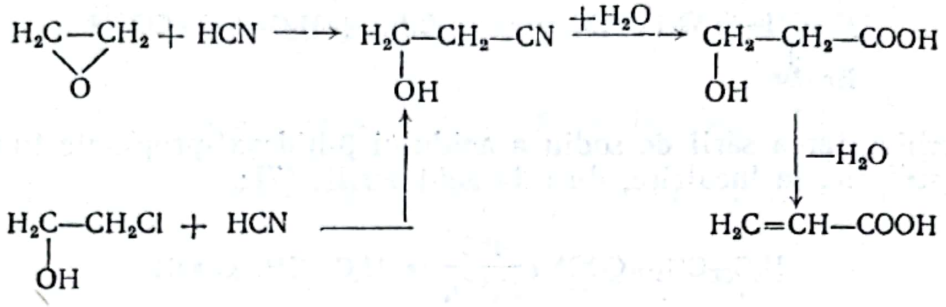
b. Posibilităţi de obţinere

Polimerii acidului acrilic au o importanţă industrială limitată în comparaţie cu polimerii esterilor, din care cauză sinteza industrială este dirijată de obicei în direcţia esterificării directe a acidului acrilic format.

În continuare se vor trata unele dintre reacţiile mai importante care pot fi folosite pentru obţinerea derivaţilor acrilici.

Scanned with OKEN Scanner

1) **Acidul acrilic.** Prin reacţia dintre etilen-oxid sau etilen-clorhidrină şi acid cianhidric, se obţine ca produs intermediar etilen-cianhidrina, care prin hidroliză şi deshidratare se transformă în acid acrilic:



Asemănătoare este obţinerea din acrilonitril. Sinteza directă se realizează prin reacţia dintre acetilenă, oxid de carbon şi apă în prezenţa carbonilului de nichel (Reppe):

$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH$$

Oxidarea propilenei în prezenţă de catalizatori, în special pe bază de cupru duce la acroleină, care se oxidează mai departe la acid acrilic:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{O_2} H_2C{=}CH{-}CHO \xrightarrow{O_2} H_2C{=}CH{-}COOH$$

Acidul acrilic se poate obţine din acid acetic şi formaldehidă printr-o reacţie de condensare catalitică în fază gazoasă:

$$H_3C{-}COOH + CH_2O \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOH + H_2O$$

La 375—385°C şi un raport molar 8—10 acid acetic: formaldehidă şi la o încărcare a reactorului de 0,11—0,14 mol/l catalizator · h se obţin randamente în acid acrilic cuprinse între 80 şi 100%.

Sinteza din acizii α şi β-hidroxi-propionici

$$H_3C{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}COOH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOH$$

prezintă un interes industrial limitat, ca de altfel şi celelalte metode enumerate în continuare.

Prin eliminarea unei molecule de hidracid dintr-un acid β-halogenat în prezenţă de soluţii alcaline [4] carbonat de sodiu, carbonat sau oxid de plumb, alcoolaţi ai metalelor alcaline sau dietil-anilină se obţine acid acrilic conform reacţiei:

$$J{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[(PbO)]{} H_2C{=}CH{-}COOH$$

Eliminarea acidului halogenat se poate efectua de asemenea la temperaturi înalte şi sub vid, în care caz reacţia decurge în fază de vapori pe cărbune activ [5]:

$$Cl{-}CH_2{-}CH_2COOH \xrightarrow{250°C,\ 100\ mm\ Hg} HCl + H_2C{=}CH{-}COOH$$

Eliminarea a doi atomi de halogen din α, β-dibrom-propionic prin încălzire în prezență de zinc sau de aluminiu, în mediu apos sau alcoolic [6] duce la acid acrilic:

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-COOH \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; Br \;\; Br \end{array} + Zn \longrightarrow ZnBr_2 + H_2C=CH-COOH$$

Deshidratarea sării de sodiu a acidului β-hidroxi-propionic în prezență de acid sulfuric, la încălzire, duce la acid acrilic [7]:

$$\begin{array}{l} H_2C-CH_2-COONa \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OH \end{array} \xrightarrow[H_2SO_4]{t°C} H_2C=CH-COOH$$

Acidul acrilic se poate obține prin decarboxilarea parțială a acidului maleic; reacția se desfășoară în soluție apoasă la temperatură obișnuită, în prezența radiațiilor ultraviolete [8]:

$$\begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{array} \longrightarrow CO_2 + \begin{array}{l} HC-COOH \\ \| \\ H_2C \end{array}$$

Decarboxilarea se poate efectua și catalitic la 400°C pe gel de silice, în prezența vaporilor de apă.

Oxidarea aldehidei β-acetoxi-propionice obținută din acid acetic și acroleină duce la acid β-acetoxi-propionic care încălzit timp scurt la 180—190°C trece în acid acetic și acid acrilic [9]:

$$H_3C-COOH + CH_2=CH-CHO \xrightarrow{120°C} H_3C-COO-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow[60°C]{O_2}$$

$$\rightarrow H_3C-COO-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{180-190°C} CH_3-COOH + H_2C=CH-COOH$$

Oxidarea cu aer a eterului alilic la temperaturi relativ joase duce de asemenea la formarea acidului acrilic [10]:

$$H_2C=CH-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[60°C]{O_2} 2\ H_2C=CH-COOH$$

Eterul alilic poate apare ca subprodus în fabricația alcoolului alilic.

2) **Esteri acrilici.** Esterii acrilici se prepară prin mai multe metode cu aplicații industriale.

— Prin esterificarea acidului acrilic cu alcool în exces, în prezența cantităților catalitice de acid sulfuric:

$$H_2C=CH-COOH + ROH \longrightarrow H_2C=CH-COOR + H_2O$$

Drept catalizatori se mai folosesc schimbători de ioni în strat fix.

— Prin hidroliza cu esterificarea simultană a derivaţilor acidului acrilic obţinuţi ca intermediari: etilen-cianhidrină, acrilonitril:

$$HOH_2C—CH_2—CN \xrightarrow[ROH]{H_2O} H_2C=CH—COOR$$

$$H_2C=CH—CN \xrightarrow[H_2O]{ROH} H_2C=CH—COOR$$

— Prin efectuarea reacţiei Reppe de sinteză a acidului acrilic în prezenţă de alcooli:

$$4CH\equiv CH + 4ROH + Ni(CO)_4 + 2HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\ H_2C=CH—COOR + H_2 + NiCl_2$$

Se aplică mai multe variante.

— Prin reacţia β-propiolactonei cu alcooli; β-propiolactona se obţine din cetenă şi formaldehidă (monomer) în prezenţă de catalizatori (BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$) în mediu eteric, cu un randament de 80—95%:

$$H_2C=C=O + CH_2O \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C—CO \\ \quad\ \ | \qquad | \\ H_2C—O \end{array}$$

Reacţia β-propiolactonei cu apă, respectiv cu alcooli duce la acid sau ester hidracrilic:

$$\begin{array}{l} H_2C—CO \\ \quad\ \ | \qquad | \\ H_2C—O \end{array} + ROH \longrightarrow HOH_2C—CH_2—COOR,$$

care se deshidratează la acid sau ester acrilic:

$$\begin{array}{l} H_2C—CH_2—COOR \\ \quad\ \ | \\ \quad OH \end{array} \xrightarrow{-H_2O} H_2C=CH—COOR$$

Procedeul este aplicat în cazul în care se dispune de β-propiolactonă, destinată în principal altor utilizări [11, 12].

Esterii acrilici superiori (acrilat de butil, acrilat de 2-etil-hexil) se obţin prin transesterificare, pornind de la acrilaţi de metil sau de etil:

$$H_2C=CH—COOCH_3 + ROH \longrightarrow H_2C=CH—COOR + CH_3OH$$

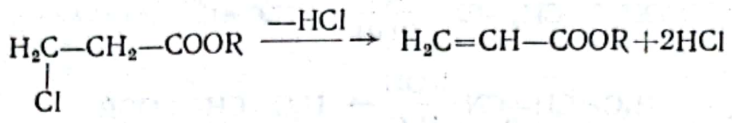
Acrilaţii de 2-hidroxi-alchil se prepară prin reacţia acidului acrilic cu etilen-oxizii corespunzători [13]:

$$CH_3—\underset{\diagdown O \diagup}{CH—CH_2} + HOOC—CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2C=CH—COOCH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3$$

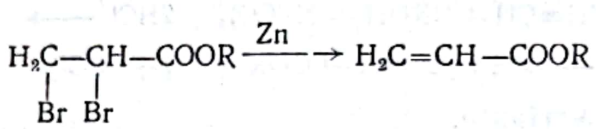
Alte procedee de obţinere a esterilor acrilici prezintă interes limitat.

Astfel, dehidrohalogenarea esterilor acizilor propionici halogenaţi, la temperaturi moderate, în soluţii alcaline, duce la ester acrilic:



$$H_2C(Cl)-CH_2-COOR \xrightarrow{-HCl} H_2C=CH-COOR + 2HCl$$

Esterii acizilor α, β-dihalogenopropionic se dehalogenează cu zinc în mediu alcoolic:

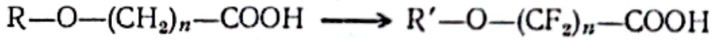


$$H_2C(Br)-CH(Br)-COOR \xrightarrow{Zn} H_2C=CH-COOR$$

Derivaţii acizilor hidroxi-propionici se transformă în esteri acrilici: esterii hidroxi-propionici prin deshidratare în fază de vapori pe gel de silice sau în mediu de acid sulfuric concentrat, iar amidele hidroxipropionice prin deshidratare şi esterificare simultană în mediu de alcool şi acid sulfuric.

Derivaţii acrilici ai unor alcooli fluoruraţi se prepară prin următoarea succesiune de reacţii:

— perfluorurarea (de exemplu prin electroliză în mediu de acid fluorhidric după procedeul indicat la tetrafluor-etilenă) acizilor ω-alcoxi-carboxilici:



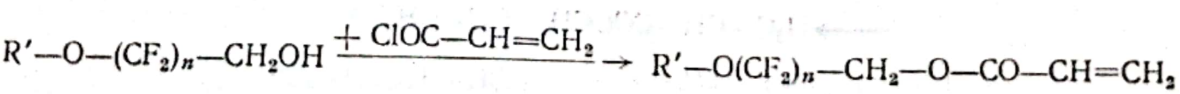
$$R-O-(CH_2)_n-COOH \longrightarrow R'-O-(CF_2)_n-COOH$$

în care: R este CH_3, C_2H_5, C_4H_9, R′ radical perfluorurat (CF_3, C_2F_5, C_4F_9) iar $n = 2...4$.

— obţinerea alcoolilor fluoruraţi prin reducerea cu $LiAlH_4$ a perfluoracizilor:

$$R'-O-(CF_2)_n-COOH \xrightarrow{LiAlH_4} R'-O-(CF_2)_n-CH_2OH$$

— esterificarea alcoolilor fluoruraţi cu clorură de acriloil (din acid acrilic şi clorură de tionil) sau cu acid acrilic, în prezenţă de acid sulfuric [14]:



$$R'-O-(CF_2)_n-CH_2OH \xrightarrow{+\,ClOC-CH=CH_2} R'-O(CF_2)_n-CH_2-O-CO-CH=CH_2$$

c. Tehnologie

Dintre procedeele descrise mai înainte, în industrie se aplică următoarele:

— reacţia bazată pe acetilenă şi oxid de carbon, în prezenţă de tetracarbonil de nichel, în două variante: „stoechiometrică" şi „semicatalitică";

— oxidarea acroleinei — obţinută din propilenă — la acid acrilic şi esterificarea acestuia;

— hidroliza şi esterificarea acrilonitrilului;

— procedeul prin intermediul β-propiolactonei;

— procedeul din etilen-cianhidrină (provenită din etilen-oxid sau etilen-clorhidrină).

Deoarece procedeele care pleacă de la β-propiolactonă şi etilen-cianhidrină prezintă un interes limitat, în cele ce urmează se vor descrie celelalte procedee menţionate.

1) **Obţinerea derivaţilor acrilici din acetilenă.** Această reacţie — descoperită de W. Reppe — şi a cărei expresie stoechiometrică este:

$$HC{\equiv}CH + CO + ROH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOR$$

(în care R = H, alchil)

se execută în trei variante:

— la presiune înaltă — pînă la 200 at — variantă abandonată din cauza pericolului pe care-l prezintă;

— „stoechiometric", folosind drept donor de oxid de carbon-tetracarbonilul de nichel;

$$4HC{\equiv}CH + 4ROH + Ni(CO)_4 + 2HCl \longrightarrow 4H_2C{=}CH{-}COOR + NiCl_2 + H_2$$

— la presiune joasă, în prezenţa unor cantităţi catalitice de tetracarbonil de nichel; după ce s-a pornit reacţia menţionată se introduc în continuare noi cantităţi de oxid de carbon şi acetilenă. Pînă la 80% din carbonilul total provine din oxidul de carbon gazos.

Pentru următoarele trei reacţii (efecte termice la 298°K)

$$C_2H_{2(g)} + CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2C{=}CH{-}COOH;\ \Delta H = -49{,}8\ \text{kcal/mol} \qquad (1)$$

$$C_2H_{2(g)} + CO_{(g)} + CH_3OH_{(g)} \rightleftharpoons H_2C{=}CH{-}COOCH_3;\ \Delta H = -49{,}8\ \text{kcal/mol} \qquad (2)$$

$$C_2H_{2(g)} + CO_{(g)} + C_2H_5OH_{(g)} \rightleftharpoons H_2C{=}CH{-}COOC_2H_5;\ \Delta H = -52{,}6\ \text{kcal/mol} \qquad (3)$$

valorile constantelor de echilibru calculate din contribuţii de grup, la diferite temperaturi, sînt date în tabela III.1 [15, 16].

Tabela III.1

Valorile constantelor de echilibru K_p la 1 at.

Reacția	Temperatura, °C						
	25	100	150	200	250	300	350
(1)	$1{,}023 \cdot 10^{28}$	$4{,}365 \cdot 10^{15}$	$1{,}479 \cdot 10^{9}$	$2{,}553 \cdot 10^{9}$	$1{,}542 \cdot 10^{7}$	$2{,}089 \cdot 10^{5}$	—
(2)	$7{,}24 \cdot 10^{23}$	$2{,}88 \cdot 10^{18}$	$1{,}09 \cdot 10^{15}$	$1{,}95 \cdot 10^{12}$	$1{,}26 \cdot 10^{10}$	$1{,}55 \cdot 10^{8}$	$4{,}97 \cdot 10^{6}$
(3)	$5{,}370 \cdot 10^{27}$	$8{,}913 \cdot 10^{19}$	$1{,}905 \cdot 10^{16}$	$2{,}399 \cdot 10^{13}$	$1{,}096 \cdot 10^{11}$	$1{,}230 \cdot 10^{9}$	—

Variația constantelor de echilibru cu presiunea este dată în tabela III.2.

Tabela III.2

Efectul presiunii asupra constantei de echilibru

Reacția	Constanta de echilibru	Presiunea, at					
		1	15	25	35	50	60
(1)	$K_{p1} \cdot 10^{9}$ la 200°C	2,55	—	3,517	4,555	7,336	11,678
(2)	$K_{p2} \cdot 10^{12}$ la 200°C	1,95	—	2,40	2,60	3,25	3,03
(3)	$K_{p3} \cdot 10^{16}$ la 150°C	1,905	2,166	2,374	2,582	2,602	—

Sinteza derivaților acrilici din acetilenă, oxid de carbon și apă, respectiv alcooli, se execută industrial în prezență de catalizatori, metale și compuși metalici care pot forma carbonili. Condițiile optime depind de sistemul supus reacției și de sistemul catalitic.

Pentru diverse sisteme catalitice se dă conversia alcoolului și acetilenei la acid acrilic în tabela III.3, la acrilat de metil în tabela III.4 și la acrilat de etil în tabela III.5.

Tabela. III. 3

Conversia acetilenei la acid acrilic

Acetilenă 0,1005 mol; oxid de carbon 0,1030 mol; apă 0,833 mol; presiunea inițială 15 at; timp de reacție 3 h

Catalizatorul	Presiunea maximă at	Temperatura °C	Cantitatea g	Conversia acetilenei	
				Acid acrilic	Acetaldehidă
$NiJ_2 : SiO_2$ (Ni : SiO_2; 70 : 30)	35	205	5	8,56	2,71
$CoJ_2 : SiO_2$ (Co : SiO_2; 50 : 50)	48	230	5	3,45	9,25
$FeJ_2 : SiO_2$ (Fe : SiO_2; 50 : 50)	39	220	5	4,97	9,25
Naftenat de nichel	40	220	2	14,21	6,99
Naftenat de cobalt	42	220	2	2,07	6,99
Naftenat de fier	42	220	2	2,35	7,44

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III. 4

Conversia alcoolului şi a acetilenei la acrilat de metil

Acetilenă 0,1005 mol; metanol 0,37 mol; oxid de carbon 0,103; presiunea iniţială 15 at

Catalizatorul	Presiunea maximă at	Temperatura °C	Timpul de reacţie h	Cantitatea g	Conversia metanolului la ester %	Conversia acetilenei, %	
						Ester	Acid
$NiJ_2 : SiO_2$ (Ni : SiO_2; 50 : 50)	37	170	4	5	12,8	47,3	3,2
$NiBr_2 : SiO_2$	36	170	4	5	8,8	32,3	2,8
$NiCl_2 : SiO_2$	40	170	4	5	1,9	8,1	0,7
$CoJ_2 : SiO_2$ (Co : SiO_2; 50 : 50)	56	255	4	5	1,5	5,5	—
$FeJ_2 : SiO_2$ (Fe : SiO_2; 50 : 50)	57	255	4	5	2,5	9,1	2,1
Naftenat de nichel	52	280	2	2	7,7	28,3	—
Naftenat de cobalt	55	280	4	2	2,7	9,9	—
Naftenat de fier	57	280	4	2	2,6	9,5	—

Tabela III.5

Conversia alcoolului şi a acetilenei la acrilat de etil

Acetilenă 0,1005 mol; oxid de carbon 0,103 mol; etanol 0,258 mol; presiunea iniţială 15 at

Catalizatorul	Presiunea maximă at	Temperatura °C	Durata reacţiei h	Cantitatea g	Conversia alcoolului la ester %	Conversia acetilenei, %	
						Ester	Acid
Soluţie NiJ_2 cu 13,45% Ni	23	135	2	3	16,68	42,84	2,62
NiJ_2: SiO_2 (Ni: SiO_2; 50: 50)	23	135	1,5	5	23,94	61,34	1,10
$NiBr_2$: SiO_2; 50: 50	23	135	2	5	18,78	48,21	1,93
$NiCl_2$	24	135	2	5	2,75	7,01	1,38
Acetat de nichel	60	305	3	5	8,17	20,97	1,79
Naftenat de nichel	36	255	2	2	18,39	47,21	3,45
CoJ_2: SiO_2; 50: 50	49	255	2	5	5,54	14,21	1,66
Naftenat de cobalt	46	280	3	2	3,14	8,05	1,79
Fe_2O_3: SiO_2 (Fe: SiO_2; 50: 50)	54	255	3	5	4,72	12,13	1,52
Naftenat de fier	48	305	3	2	3,72	9,56	0,27
Ni redus SiO_2 (Ni: SiO_2; 50: 50)	34	135	2	5	0,97	2,46	—
Co redus SiO_2	47	255	3	5	0,66	1,69	—
Fe redus SiO_2	47	255	3	5	0,74	1,89	—
Carbonil de cobalt	47	255	3	2	0,81	2,88	—

Scanned with OKEN Scanner

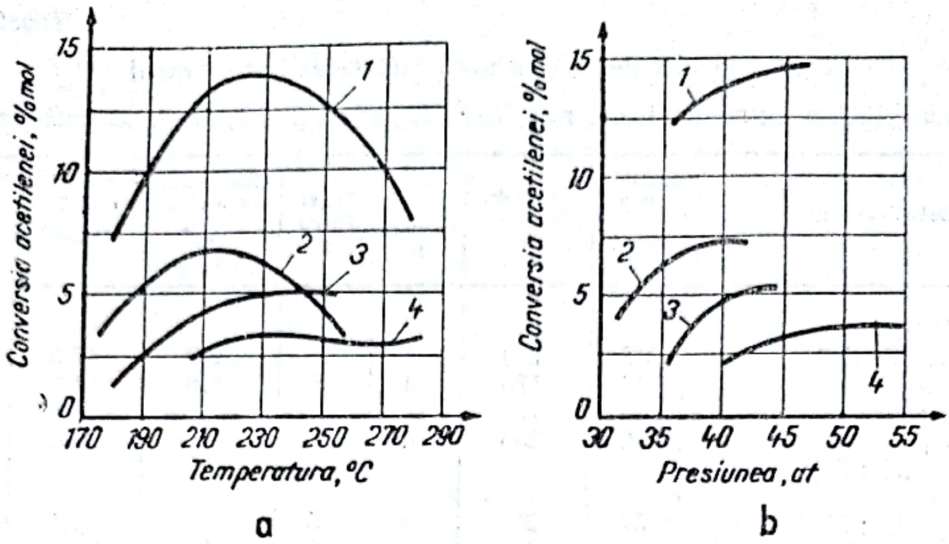


Fig. III.1. Variaţia conversiei acetilenei la formarea acidului acrilic: *a* — în funcţie de temperatură; *b* — în funcţie de presiune; *1* — naftenat de nichel; *2* — NiJ_2/SiO_2; *3* — FeJ_2/SiO_2; *4* — CoJ_2/SiO_2.

În cazul sintezei acidului acrilic [17], temperatura optimă de reacţie depinde de natura catalizatorului şi este în general de 210—230°C (fig. III.1,*a*), formarea produşilor gazoşi crescînd cu ridicarea temperaturii. Curbele sînt construite pentru presiunea de 15 at, raport în catalizator metal: SiO_2 de 50 : 50, în greutate, raport molar C_2H_2 : CO : H_2O de 1 : 1 : 8,33, volum de apă 15 cm³ şi timp de reacţie de 3 h.

Presiunea iniţială de circa 15 at este optimă pentru toţi catalizatorii, cea de lucru depinzînd de temperatură şi variind în funcţie de catalizator (fig. III. 1, *b*).

Cantitatea de catalizator nu depăşeşte — pentru condiţii optime — cea indicată în tabela III.3, deoarece creşte formarea de acetaldehidă, care creşte de asemenea cu cantitatea de apă prezentă (tabela III.6); la un raport de acetilenă : oxid de carbon de 1 : 1, cantitatea optimă de apă este de 0,831/0,1 mol acetilenă.

Tabela III.6

Influenţa cantităţii de apă la sinteza acidului acrilic

Catalizator NiJ_2/SiO_2 (Ni : SiO_2; 50 : 50) C_2H_2 0,1005 mol; Oxid de carbon 0,103 mol; temperatura 205°C; presiunea iniţială 15 at; presiunea maximă 37 at; 5 g catalizator.

Conversia acetilenei, % mol	Apă, mol		
	0,5555	0,8325	1,110
Acid acrilic	5,11	6,76	5,66
Acetaldehidă	3,38	4,28	5,19

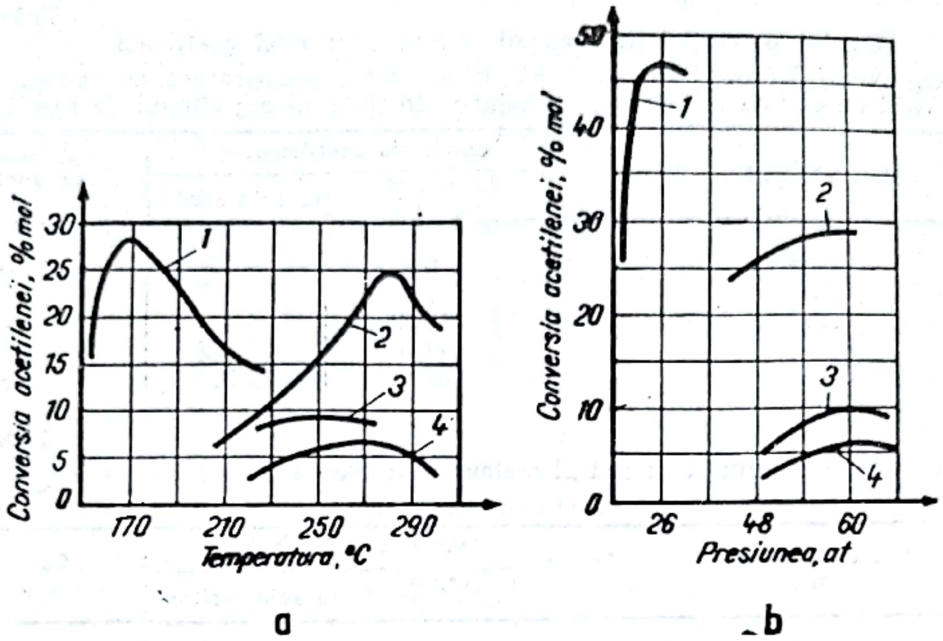


Fig. III.2. Variaţia conversiei acetilenei la formarea acrilatului de metil, pentru un raport molar $C_2H_2:CO:CH_3OH$ de 1:1:3,7:

a — în funcţie de temperatură: *1* — Ni/SiO_2 (300°C, 5 g); *2* — naftenat de nichel (400°C, 2 g); *3* — CoJ_2/SiO_2 (400°C, 5 g); *4* — FeJ_2/SiO_2 (400°C, 5 g); *b*—în funcţie de presiune: *1*—NiJ_2/SiO_2 (170°C, 5 g, 4 h); *2*—naftenat de nichel (280°C, 2 g, 2 h); *3* — CoJ_2/SiO_2 (255°C, 5 g, 4 h); *4* — FeJ_2/SiO_2 (255°C, 5 g, 4 h).

Rezultatele obţinute în condiţiile de reacţie descrise în tabelele III.3 şi III.6 au valoare orientativă şi nu sînt susceptibile de valorificare industrială, datorită cantităţilor mari de acetaldehidă formată.

În cazul sintezei esterilor acrilici, în care apa este înlocuită cu un alcool, concluziile sînt asemănătoare. Pentru acrilat de metil catalizatorii optimi sînt sărurile de nichel, dintre care NiJ_2 prezintă maximum de activitate la un raport Ni : SiO_2 de 50 : 50.

Temperatura optimă de reacţie diferă după sistemul catalitic (fig. III, 2, *a*), pentru fiecare catalizator cantitatea de produşi gazoşi de descompunere crescînd cu temperatura, probabil ca urmare a formării şi descompunerii simultane a esterilor acrilici. Ca şi în cazul acidului acrilic, presiunea iniţială optimă este de circa 15 at, presiunea optimă de reacţie depinzînd de temperatura optimă de reacţie (fig. III. 2, *b*). Timpul de reacţie optim este de circa 4 h în cazul halogenurilor de nichel.

Pe măsură ce cantitatea de metanol prezentă se măreşte, conversia creşte (tabela III.7); prezenţa apei în metanol reduce conversia (tabela III. 8).

În reacţia „semicatalitică", peste amestecul iniţial stoechiometric se introduc cantităţi suplimentare de acetilenă şi oxid de carbon. Reacţia iniţială „stoechiometrică" este o reacţie omogenă autocatalitică, caracterizată printr-o perioadă de inducţie, cu activarea sistemului catalitic. Dacă la terminarea ei, în amestecul de reacţie se introduc continuu noi cantităţi de caetilenă-oxid de carbon, apare o perioadă intermediară de reacţie rapidă,

Tabela III.7

Efectul proporţiei de metanol asupra conversiei acetilenei

NiJ_2/SiO_2 (Ni : SiO_2; 50 : 50); acetilenă 0,1005 mol; temperatura de reacţie 170°C; oxid de carbon 0,1030 mol; presiunea iniţială 15 at; timpul de reacţie 4 h.

Metanol, mol	Conversia acetilenei, %		Conversia metanolului %
	la acrilat de metil	la acid acrilic	
0,183	6,8	1,1	3,7
0,244	7,4	1,0	3,0
0,293	13,2	1,0	4,5
0,366	47,3	3,2	12,8
0,488	42,2	2,5	8,6

Tabela III 8

Efectul conţinutului în apă al metanolului asupra conversiei acetilenei

Metanol 0,37 mol [1])

Apă în metanol %	Conversia acetilenei, %		Conversia metanolului, %
	la acrilat de metil	la acid acrilic	
0,5	47,3	3,2	12,8
9,0	21,4	2,4	5,8

[1]) Celelalte condiţii de reacţie sînt aceleaşi (v. tabela III.7).

urmată de stabilirea unei reacţii cu viteză staţionară, pînă la dezactivarea sistemului catalitic. Reacţia chimică nu este etapă determinantă de viteză a sistemului, deoarece ridicarea temperaturii, mărirea excesului de alcool sau a cantităţii de carbonil de nichel nu modifică sensibil conversia care se menţine la 85% [18]. Factorul determinant este difuziunea oxidului de carbon în lichid, viteza de reacţie crescînd de cinci ori la mărirea intensităţii agitării de la 490 la 1 010 rot/min. Există un nivel de agitare (circa 2 000 rot/min) sub care viteza de difuziune în lichid a celuilalt reactant limitativ (acidul clorhidric) devine determinantă de viteză şi în acest caz excesul de oxid de carbon duce la dezactivarea sistemului catalitic. Transferul de masă din faza gazoasă a acetilenei nu influenţează cinetica de reacţie, la un exces de acetilenă de 40% formîndu-se polimeri care blochează catalizatorul.

Produşii de reacţie conţin şi acetaldehidă, polimeri ai acetilenei, etilenă, etan, bioxid de carbon, urme de metan şi hidrogen.

La sinteza esterului etilic influenţele temperaturii şi a presiunii sînt asemănătoare cu cele constatate la sinteza acidului acrilic (fig. III.3), presiunea iniţială optimă fiind de 15 at, cea maximă depinzînd de temperatură.

Mărirea duratei de staţionare în reactor favorizează formarea gazelor (C_2H_4, C_2H_6, CO_2, H_2), ceea ce duce la scăderea randamentului.

Din tabela III.9 se vede că o dată cu creşterea cantităţii de etanol introdus, conversia acetilenei la acrilat de etil creşte pînă la circa 63% şi apoi rămîne practic constantă; conversia tuturor reactanţilor creşte sensibil cînd cantitatea de etanol creşte de la 0,170 la 0,258 mol. Este necesară o concentraţie minimă a reactanţilor lichizi, sub care randamentul scade apreciabil.

456—647

Scanned with OKEN Scanner

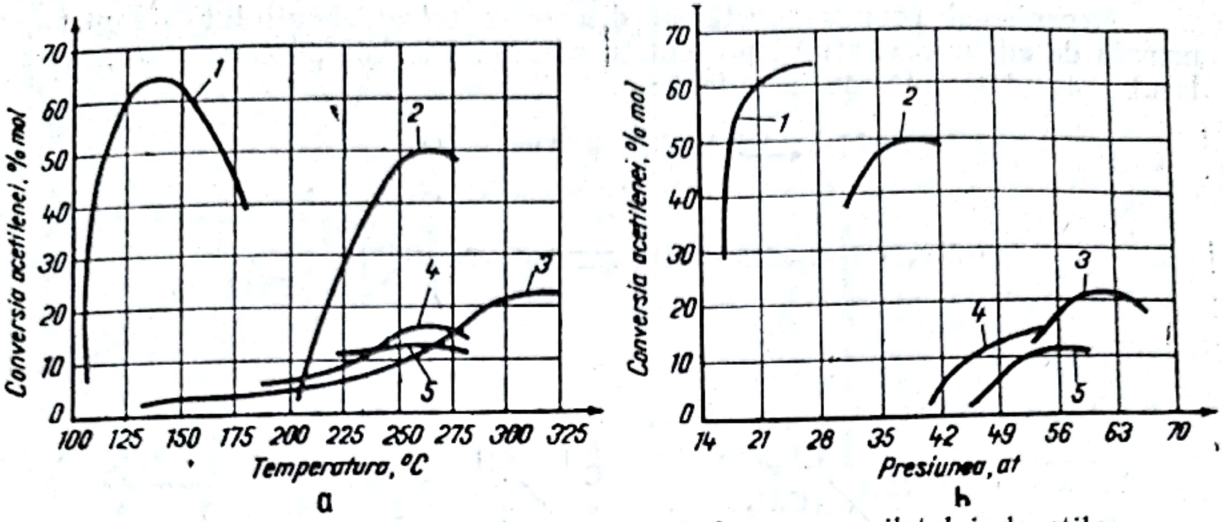


Fig. III.3. Variaţia conversiei acetilenei la formarea acrilatului de etil:
a — în funcţie de temperatură; *b* — în funcţie de presiune (raport în greutate metal; gel de silice 50 : 50, raport molar C_2H_2:CO:C_2H_5OH 1:1; 2,58): *1* — NiJ_2/SiO_2; *2* — naftenat de nichel; *3* — acetat de nichel; *4* — CoJ_2; *5* — FeJ_2/SiO_2.

Tabela III.9

Influenţa cantităţii de etanol asupra conversiei acetilenei

NiJ_2/SiO_2 (Ni : SiO_2; 50 : 50), acetilenă 0,0818 mol; oxid de carbon 0,0838 mol, temperatura 135°C, timpul de reacţie 2 h.

Cantitatea de etanol, mol	Conversia acetilenei, %		Conversia etanolului la acrilat de etil, %
	la acrilat de etil	la acid acrilic	
0,085	4,79	—	4,53
0,170	13,15	0,34	6,22
0,258	62,13	4,60	19,59
0,34	63,24	4,94	14,95

Catalizatorul proaspăt are activitatea maximă, activitatea scăzînd cu timpul; poate fi reactivat prin adăugare de apă în cantitate mică.

În multe cazuri au loc şi polimerizări, mai ales în cazul acrilatului de etil; de asemenea polimerizează şi acetilena.

Prezenţa apei în etanol este nedorită, deoarece determină o scădere mare a conversiei acetilenei (tabela III.10).

Tabela III.10

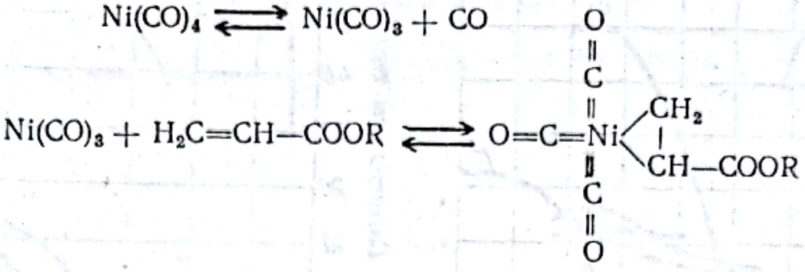
Influenţa concentraţiei etanolului asupra conversiei acetilenei

NiJ_2/SiO_2 (Ni : SiO_2; 50 : 50) 5 g; acetilenă 0,1005 mol; oxid de carbon 0,1030 mol; etanol 0,258 mol; timpul de reacţie 1,5 h, temperatura 135°C; presiunea maximă 330 at.

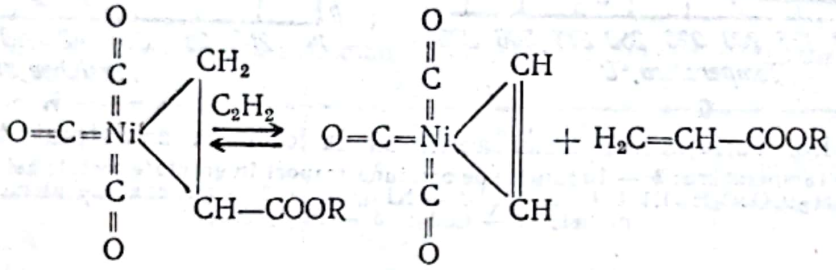
Concentraţia etanolului, %	Conversia acetilenei, %		Conversia etanolului la acrilat de etil, %
	la acrilat de etil	la acid acrilic	
99,50	61,34	1,10	23,94
95,40	32,60	2,48	12,70
91,04	22,52	2,21	8,79

Mecanismul propus constă în disocierea tetracarbonilului de nichel urmată de adiția acrilatului prezent în reacție. Din complexul format, acrilatul este dezlocuit de acetilenă:

$$Ni(CO)_4 \rightleftharpoons Ni(CO)_3 + CO \qquad (1)$$

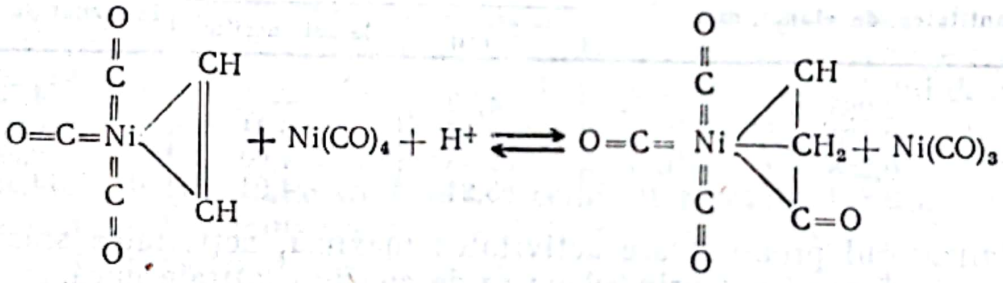


(2)

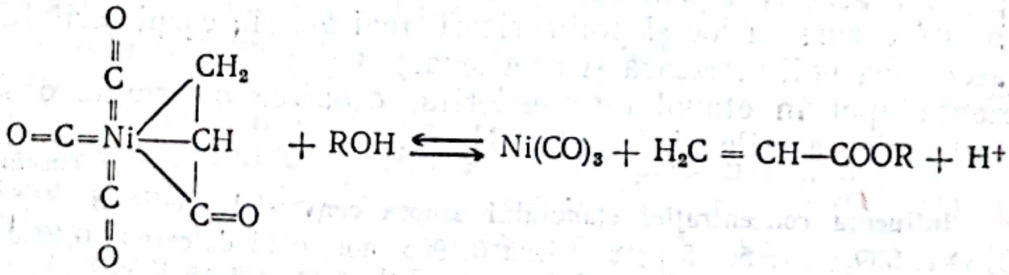


(3)

Complexul cu acetilenă primește oxid de carbon de la o nouă moleculă de tetracarbonil de nichel iar noul complex format reacționează cu alcoolul, formînd acrilat și tricarbonil de nichel, cu care se reîncepe ciclul:



(4)



(5

Reacția (1) reface tetracarbonilul de nichel, care este donor de carbonil.

În reacții secundare ale complecșilor intermediari se formează produșii secundari: ester propionic și vinil-propionic, cu descompunerea simultană a carbonilului de nichel pînă la ioni de Ni^{2+}.

Pentru efectuarea reacției:

$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOH$$

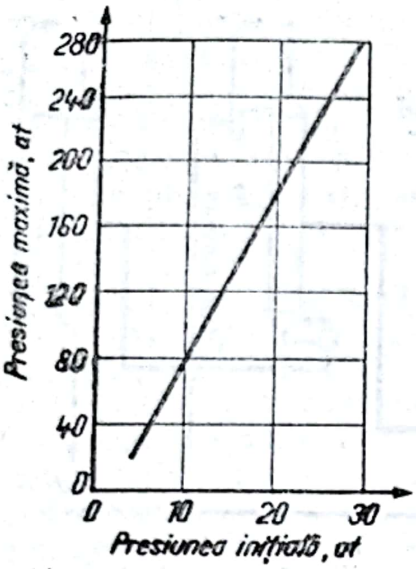


Fig. III.4. Variaţia presiunii maxime în funcţie de presiunea iniţială la disocierea explosivă a acetilenei (C_2H_2:CO 1:1, 15°C).

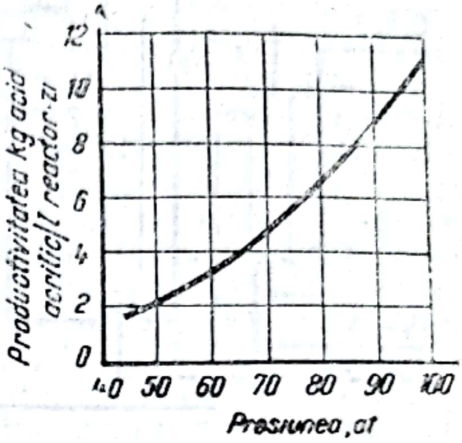


Fig. III.5. Variaţia productivităţii la formarea acidului acrilic în funcţie de presiunea de lucru.

drept catalizator se foloseşte bromură de nichel, în concentraţie sub 0,1% în prezenţă de activatori (amidele acizilor carboxilici, compuşi de seleniu, de cupru), formîndu-se în reacţie carbonilul de nichel. Procedeul catalitic necesită măsuri speciale de protecţie, lucrîndu-se cu acetilenă sub presiune, care la disociere explozivă, determină o creştere de presiune de circa 10 ori (fig. III. 4), iar în cazul detonaţiei poate determina presiuni de 50—100 ori mai înalte.

Detonaţia se evită prin compartimentarea spaţiilor goale ale părţilor din reactor şi din instalaţie în care acetilena este sub presiune, şi umplerea lor cu tuburi de siguranţă sau cu inele. Nu se poate lucra însă la presiuni sub cele corespunzătoare domeniului de detonaţie (raport acetilenă: oxid de carbon 1 : 1, 60 at) deoarece în aceste condiţii, productivitatea este mai mică (fig. III.5).

Dacă amestecul de gaze are sub 25% acetilenă, se poate lucra la presiuni destul de înalte fără descompuneri (fig. III.6). Ca urmare s-a putut lucra la 200 at şi circa 300°C, cu un amestec format din 17—20% acetilenă şi 80—83% oxid de carbon, cu productivităţi de 10—15 kg acid/l·h. Totuşi,

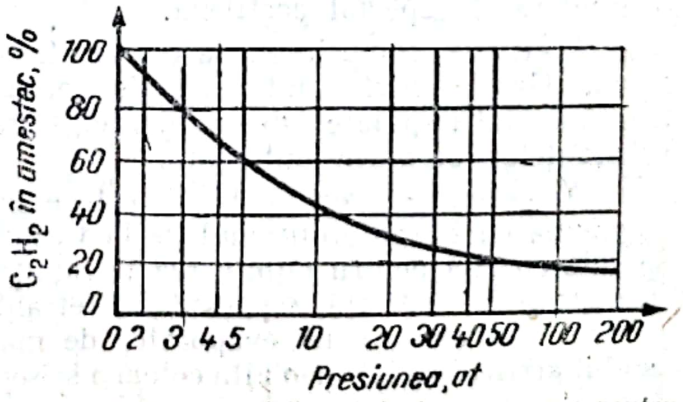


Fig. III.6. Presiunea limită de descompunere pentru amestecul acetilenă-oxid de carbon.

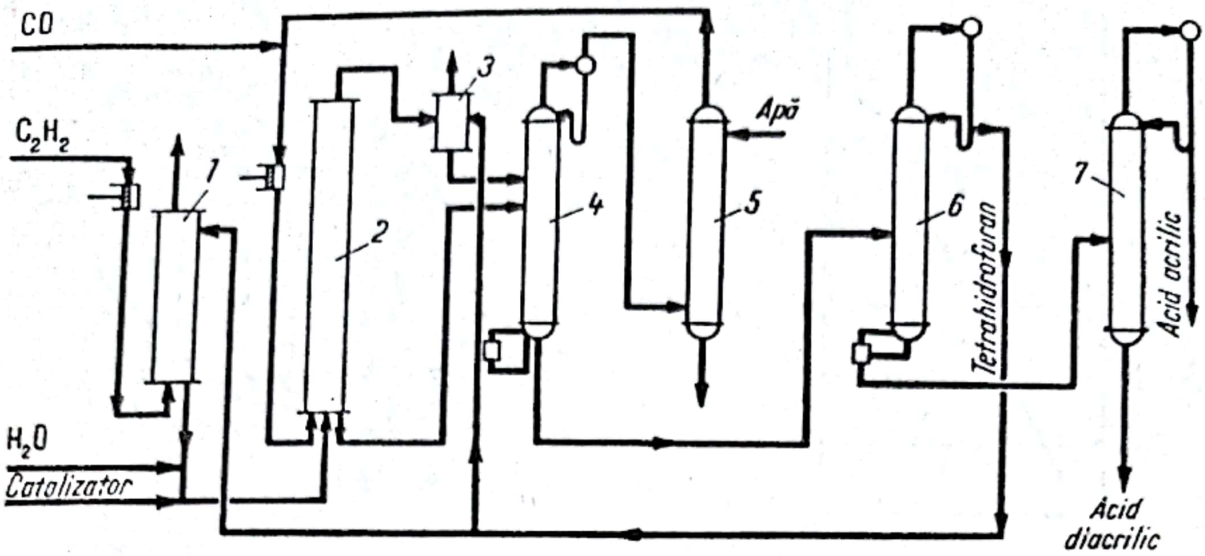


Fig. III.7. Schema instalației de obținere a acidului acrilic din acetilenă, oxid de carbon și apă în mediu de tetrahidrofuran:

1 — saturator; 2 — reactor; 3 — vas pentru spălare sub presiune; 4 — coloană de degazare; 5 — vas pentru spălarea gazului; 6 — coloană de separare a dizolvantului; 7 — coloană de distilare a acidului acrilic.

această modificare a raportului de reactanți determină apariția unor reacții secundare nedorite.

Presiunile înalte de acetilenă pot fi evitate prin efectuarea reacției într-un dizolvant (de exemplu tetrahidrofuran). Se prepară întîi, la presiune joasă și temperatura ambiantă, o soluție de acetilenă în tetrahidrofuran, care poate fi încălzită fără pericol de explozie la temperatura de lucru. Oxidul de carbon este comprimat și trimis separat la reactor. Gazele nereacționate care conțin cantități mici, nepericuloase, de acetilenă sînt recirculate (fig. III.7)

Reactorul constă dintr-un cilindru înalt, de presiune, căptușit cu oțel aliat. El este umplut cu tetrahidrofuran cu circa 6% apă, cu care formează un azeotrop. În reactor se introduce oxidul de carbon împreună cu gazul de recirculare, în special acetilenă.

Acetilena, comprimată la cîteva atmosfere este dizolvată în tetrahidrofuran. Gazele inerte sînt evacuate pe la partea superioară a reactorului, fiind mai întîi spălate sub presiune cu tetrahidrofuran rece, pentru reținerea substanțelor organice antrenate.

Amestecul de reacție lichid este expandat într-o coloană de degazare, împreună cu tetrahidrofuranul de la turnul de spălare. Gazele degazate sînt spălate cu apă pentru eliminarea tetrahidrofuranului și recirculate. Soluția degazată este distilată, separîndu-se tetrahidrofuranul sub formă de azeotrop cu apă. Coloana are un evaporator de mare intensitate, din care se separă acidul acrilic brut. Într-o altă coloană se separă acidul acrilic distilat, reziduul fiind constituit în special din acidul diacrilic, care poate fi scindat termic la acid acrilic.

Reacţia decurge cu un randament de circa 90% faţă de acetilenă şi 85% faţă de oxid de carbon. Consumul de catalizator este mic şi separarea nu este economică; de asemenea pierderile în tetrahidrofuran sînt mici.

Instalaţia are un grad avansat de automatizare pentru evitarea atingerii concentraţiilor periculoase; unele utilaje — saturatorul — sînt calculate la presiuni mult superioare celor folosite [17].

Condiţiile optime pentru efectuarea sintezei esterilor după procedeul semicatalitic sînt: temperatura de 30—50°C, raporturile de reactanţi acetilenă : oxid de carbon de 1,01—1,1 : 1; HCl : $Ni(CO)_4$ de 1 : 1,01—1,2, şi alcool : oxid de carbon de 1,1—3 : 1. (Alcoolul are de asemenea rol de dizolvant pentru a îmbunătăţi fluiditatea sistemului). Instalaţia care funcţionează continuu, se compune din trei părţi: sinteză, separare, purificare.

Partea de sinteză este formată dintr-un reactor prevăzut cu agitare, reactanţii fiind introduşi pe la partea inferioară, şi o coloană de spălare a gazelor rezultate din reacţie (gaze inerte, impurităţile din reactanţi, carbonil de nichel antrenat, urme de acrilat şi alcool) în scopul recuperării materialelor antrenate. Spălarea se efectuează cu alcool, care după ce străbate coloana de sus în jos, intră în reactorul de esterificare.

Separarea se realizează într-o coloană de extracţie. Agentul de extracţie pentru alcool îl constituie soluţia apoasă de săruri de nichel provenită de la recirculare. Din coloana de extracţie soluţia de săruri de nichel bogată în alcool trece printr-o serie de coloane de distilare pentru separarea alcoolului, din care o parte se trimite spre coloana de extracţie iar altă parte spre instalaţia de fabricare a carbonilului de nichel.

Cea mai mare parte din soluţia care conţine acrilat brut, se trimite la purificare. Soluţia se spală întîi cu o soluţie de carbonat de sodiu pentru neutralizarea urmelor de acid clorhidric şi acid acrilic şi apoi se trece continuu printr-o serie de coloane de distilare.

Într-o primă coloană se elimină ca fracţiuni de vîrf mici cantităţi de apă, hidrocarburi uşoare etc. Acrilatul de la baza primei coloane trece într-o coloană de distilare sub vid, din care se evacuează fracţiunea de vîrf ca produs finit.

În sistem se mai găseşte o a treia coloană de distilare de asemenea sub vid, în care intră materialul de la baza coloanei a doua. Materialul bogat în acrilat, evacuat pe la vîrful acestei coloane, se recirculă pentru alimentarea coloanei a doua. Pentru prevenirea polimerizării acrilatului, în diferite puncte ale instalaţiei sînt introduse mici cantităţi de inhibitor.

În fig. III.8 este reprezentată schema unei instalaţii de sinteză a acrilatului de metil din acetilenă, oxid de carbon şi alcool [19].

În fig. III.9 este reprezentată schema unei instalaţii de sinteză a tetracarbonilului de nichel din soluţie de clorură de nichel şi oxid de carbon, în prezenţa hidroxidului de sodiu.

2) **Obţinerea acidului acrilic prin intermediul acroleinei.** Pînă recent, oxidarea acroleinei la acid acrilic se putea realiza numai cu oxidanţi de tipul oxidului de argint [20].

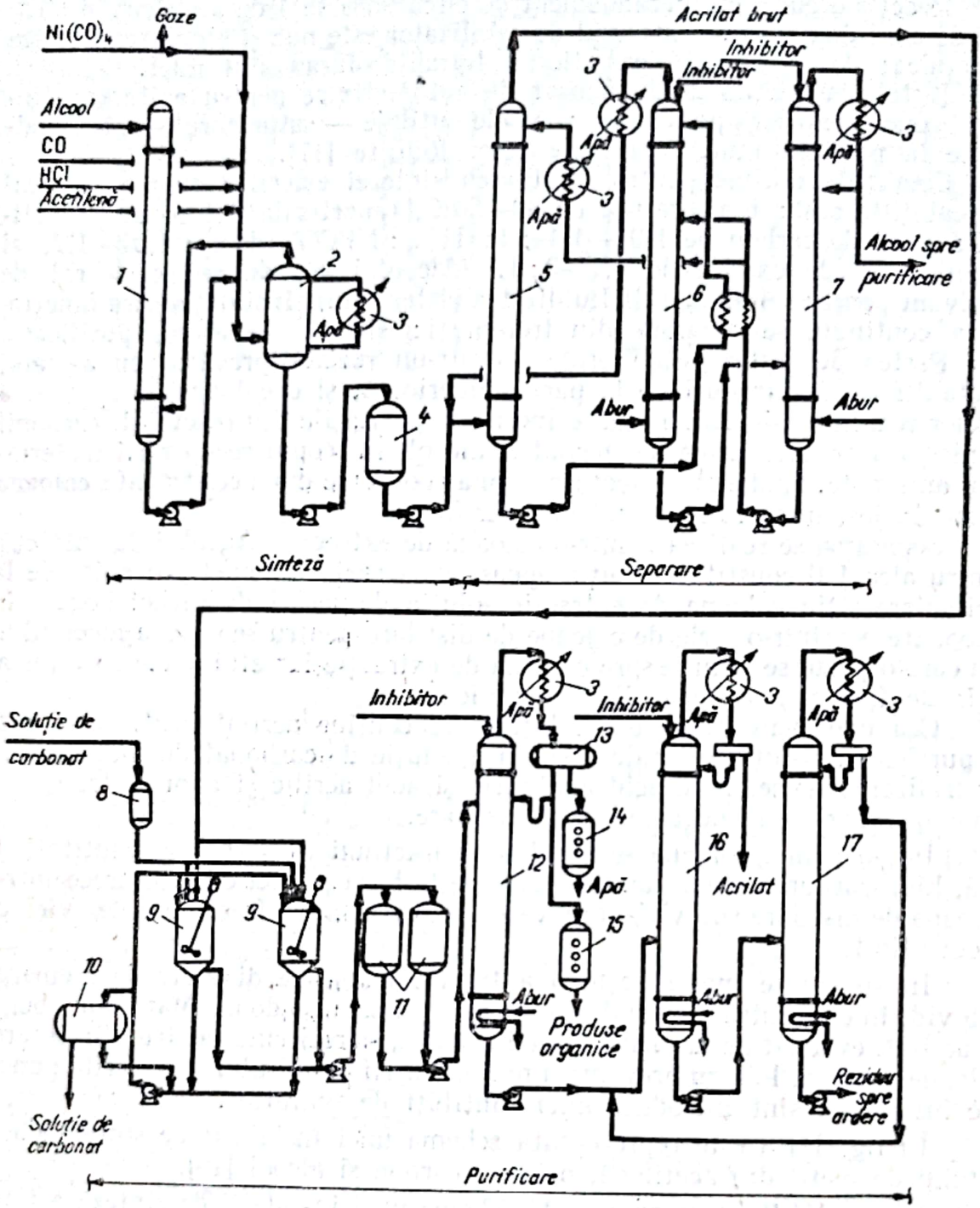


Fig. III.8. Schema instalației de sinteză a acrilatului de metil din acetilenă, oxid de carbon și alcool:

1 — coloană pentru spălarea gazelor; *2* — reactor; *3* — schimbător de căldură; *4*, *10* — rezervoare intermediare; *5* — coloană de extracție; *6* — coloană de rectificare; *7* — coloană de separare a soluției de $NiCl_4$; *8* — vas de măsură; *9* — vase de neutralizare; *11* — rezervor de acrilat brut; *12* — coloană de distilare pentru treapta I; *13* — vas de separare; *14* — separator de apă; *15* — separator pentru faza organică; *16* — coloană de distilare pentru treapta II; *17* — coloană de distilare pentru treapta III.

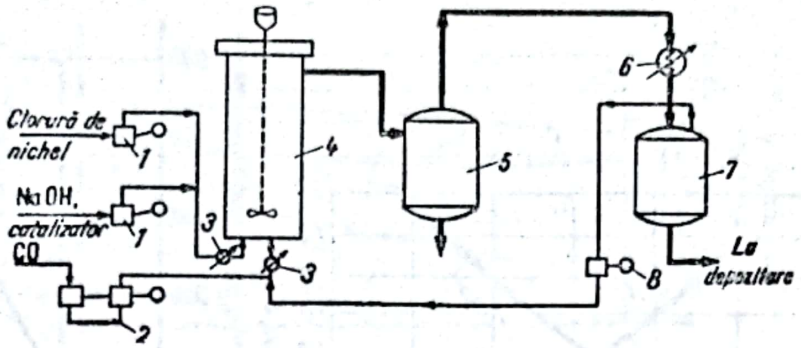


Fig. III.9. Schema instalaţiei de sinteză a tetracarbonilului de nichel:

1 — pompă de injecţie; *2* — compresor; *3* — încălzitor de abur; *4* — reactor; *5* — separator; *6* — condensator; *7* — rezervor; *8* — ventilator.

Folosirea de catalizatori pe bază de molibdat de crom a permis realizarea reacţiei cu oxigen molecular:

$$H_2C{=}CH{-}CHO + O_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOH$$

în două variante: cu oxidarea intermediară a propilenei la acroleină care se oxidează ulterior la acid acrilic şi oxidarea simultană la acroleină şi acid acrilic cu recircularea acroleinei.

Datorită unor materii prime ieftine, acest procedeu are perspective de a fi aplicat la obţinerea de compuşi acrilici la un preţ care să permită utilizarea lor pe scară mai mare.

Obţinerea acroleinei. Oxidarea propilenei la acroleină

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CHO + H_2O$$

are loc în faza gazoasă, în prezenţă de catalizatori în strat fix sau fluidizat cu aer sau cu oxigen. Condiţiile optime sînt la 350—360°C, cînd conversia atinge 70—80% cu un randament de maximum 80%. Dintre toate metalele încercate drept catalizatori, randamentele cele mai bune se obţin cu cupru.

Activitatea catalizatorului depinde de compoziţia sa instantanee, care este în funcţie de temperatură [21]. În domeniul 300—400°C, raportul Cu^{II}—Cu^{I} (catalizator 0,5—5% compuşi de cupru pe SiC) creşte de la 0,35 la 3%. La temperaturi mai înalte, propilena este total oxidată. Proporţia relativă de Cu^{II} în catalizator creşte cu viteza de volum a gazului. Propilena este oxidată de oxidul de cupru, care se reduce la oxid cupros ce se regenerează continuu. Concluziile folosirii unei propilene cu ^{14}C asupra mecanismului de oxidare (catalizator 0,1—1% Cu/SiC) arată posibilitatea existenţei reacţiilor succesive de oxidare a propilenei la acroleină şi oxidarea mai departe la bioxid de carbon o dată cu reacţia paralelă de oxidare directă a propilenei la bioxid de carbon [22]. După alţi autori [23], reacţia decurge numai după schema succesivă, acroleina constituind produsul intermediar la oxidare înaintată. Atomul de carbon marcat al propilenei se regăseşte în carbonilul acroleinei [24, 25].

Oxidarea propilenei se execută în exces de propilenă [26] la 300—450°C, la un raport molar $C_3H_3 : O_2$ de 6 : 1—4 : 1 şi 50% diluanţi, de preferinţă

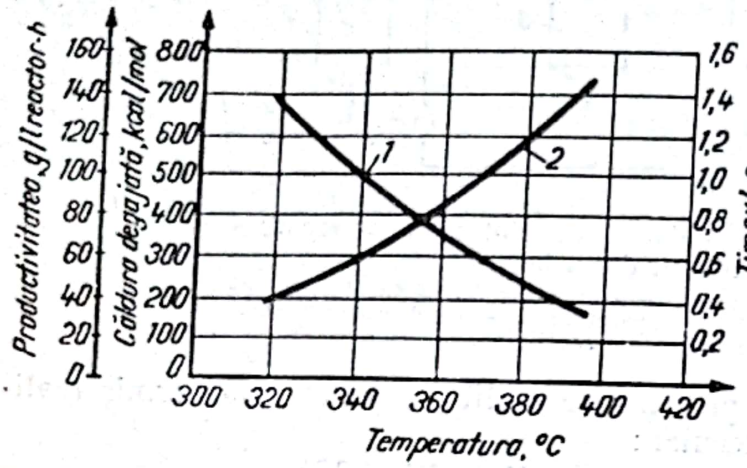


Fig. III.10. Condiţiile de oxidare a propilenei cu oxigen: *1* — timpul de contact; *2* — productivitatea şi căldura degajată.

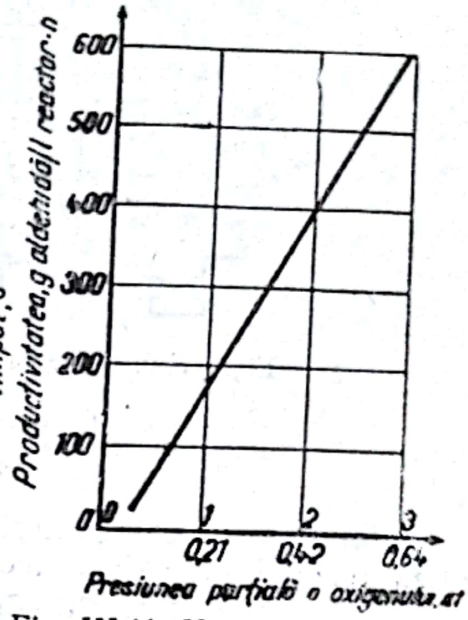


Fig. III.11. Variaţia productivităţii în funcţie de presiunea parţială a oxigenului la oxidarea propilenei (83% propilenă, 17% oxigen, randament în aldehide totale 70—75%).

vapori de apă. În condiţii corespunzătoare, circa 60—65% se transformă în acroleină, 5—15% în alte aldehide după reacţia:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2C{-}CHO + HCHO$$

şi 25—35% în CO_2, CO şi apă, conversia fiind de 5—10%.

Reacţia are loc în reactoare multitubulare, cu catalizator în strat fix (oxid cupros pe suport). În fig. III.10 este reprezentată variaţia cu temperatura a timpului de contact, a productivităţii şi a căldurii degajate pentru obţinerea unui randament în aldehide de 75%, pornind de la un amestec format din 42% propilenă, 8% oxigen şi 50% vapori de apă. Se preferă lucrul la temperaturi mai înalte pentru a avea viteze mari de reacţie şi deci reactoare de volum mic, deşi în aceste condiţii au loc arderi mai avansate. Dificultăţile principale sînt determinate de dispersia căldurii de reacţie (pentru a evita supraîncălzirile locale ducînd la formare de bioxid de carbon) şi coroziunea oxidului de fier promotînd combustia totală.

Pentru rezolvarea acestor probleme s-a lucrat în aparatură de cupru (tuburi de 10 m lungime şi 3 mm diametru interior [27] conţinute în băi de difenil — difenil-oxid — la fierbere).

Se realizează în acest fel un transfer caloric foarte bun, iar drept catalizator serveşte însăşi peretele interior al tubului de reacţie, supus unei oxidări preliminare.

Se poate lucra în absenţa diluantului, obţinîndu-se productivităţi mai mari. Ridicarea presiunii totale menţinînd raportul componentelor (fig. III.11)

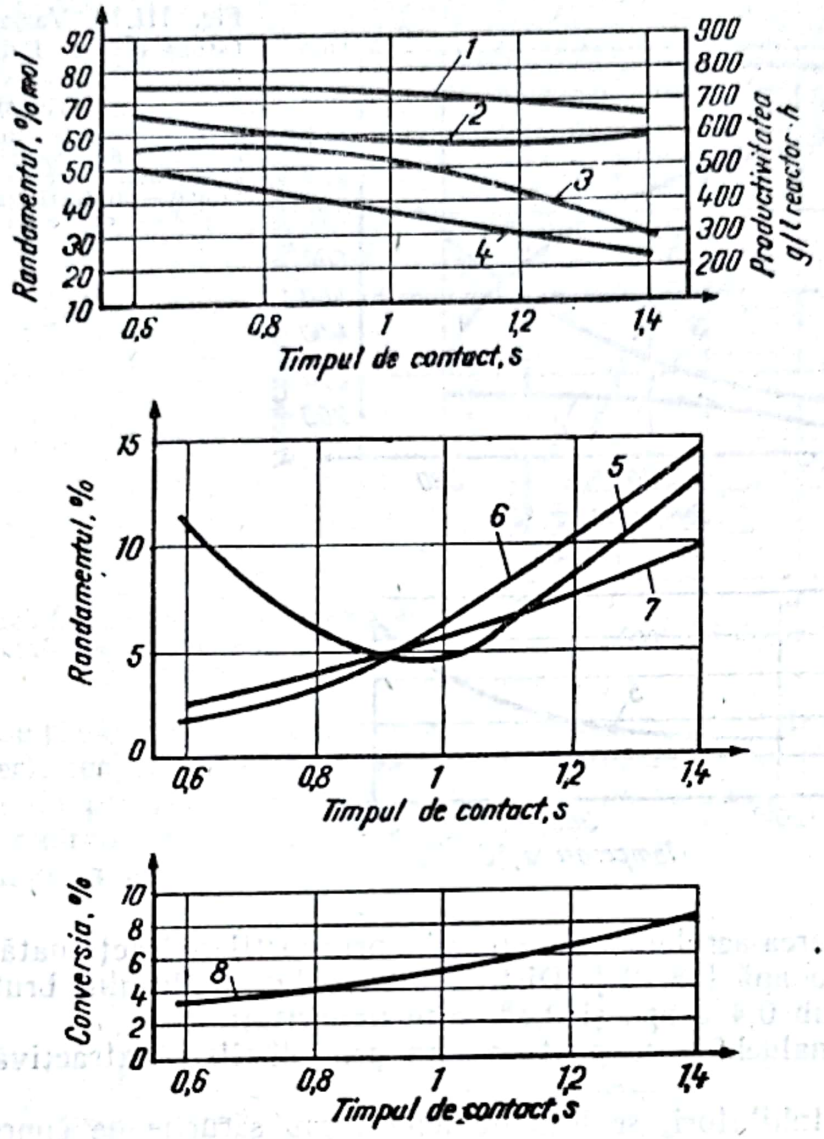


Fig. IIII.12. Variaţia unor indici la oxidarea propilenei cu oxigen (390°C, 4 at):

1 — randamentul în produs oxidat total; *2* — productivitatea în produs oxidat total; *3* — randamentul în acroleină; *4* — productivitatea în acroleină; *5* — randamentul în propionaldehidă; *6* — randamentul în acetaldehidă; *7* — randamentul în formaldehidă ; *8* — conversia propilenei.

mărește productivitatea aparatului. Presiunea totală optimă este de 4 at, la 8 at avînd loc condensări ale aldehidelor formate. Condiţiile optime sînt la 4 at, 390°C, un timp de contact de 0,6 s, cînd se ating randamente de 72—75% la productivităţi de 650 g/l reactor·h, din care acroleină 520 g/l·h reactor·h. În figura III.12 şi III.13 sînt reprezentate variaţiile principalilor indici în funcţie de timpul de contact şi de temperatură.

Presiunea supraatmosferică uşurează şi absorbţia acroleinei în apă (fig.III.14).

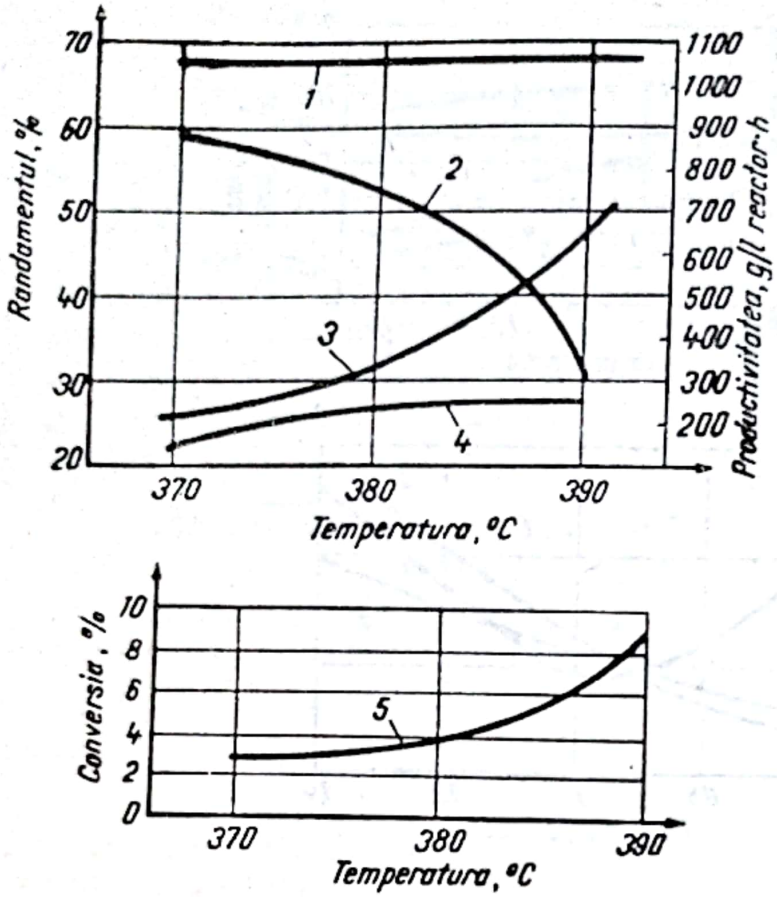


Fig. III.13. Variaţia cu temperatura a unor indici la oxidarea propilenei cu oxigen (124 at, 1,4 s):

1 — randamentul în aldehide totale; *2* — randamentul în acroleină; *3* — productivitatea în aldehide totale; *4* — productivitatea în acroleină; *5* — conversia propilenei.

Purificarea acroleinei se realizează prin distilare fracţionată sau distilare extractivă cu apă [28, 29]. Distilarea în vid a produsului brut duce la un produs cu sub 0,4% apă şi 0,1% alte impurităţi.

Propionaldehida se poate separa prin distilare extractivă cu furfurol [30, 31].

Drept inhibitori, se folosesc fenolii sau sărurile de cupru.

Alte procedee de obţinere a acroleinei (din glicerină, prin condensarea formaldehidei cu acetaldehidă) nu s-au extins în industrie.

Oxidarea acroleinei la acid acrilic nu este descrisă decît în literatura de brevete, deşi procedeul este în curs de industrializare [32, 33].

Se indică mai multe variante: tratarea acroleinei cu acid cromic şi un peroxid organic [34], oxidarea cu oxigen la 5 at (proces discontinuu) cu randament de 82% [4], dar cea mai interesantă este oxidarea în fază gazoasă cu oxigen molecular — în general aer — peste catalizatori pe bază de molibdaţi de cobalt [35—38], de crom [39], de bismut [40] sau fosfomolibdaţi [41]. Se mai indică folosirea de catalizatori pe bază de Sn-Sb-Mo în raportul 9 : 3 : 12 [42] sau oxizi de Cu şi V [43].

Catalizatorii sînt eventual depuşi pe suporţi de gel de silice. Domeniul de temperatură este cuprins între 300 şi 500°C, vitezele de volum indicate fiind de 1 500—3 000 h^{-1}, obţinîndu-se conversii de 20—30% pe trecere şi

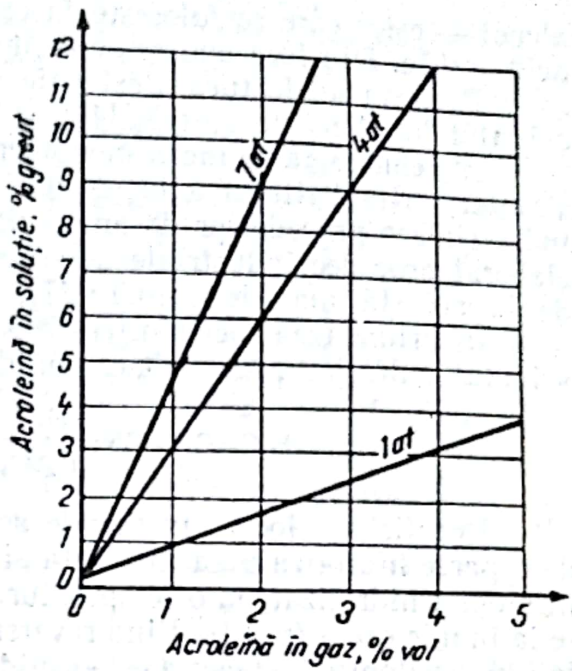
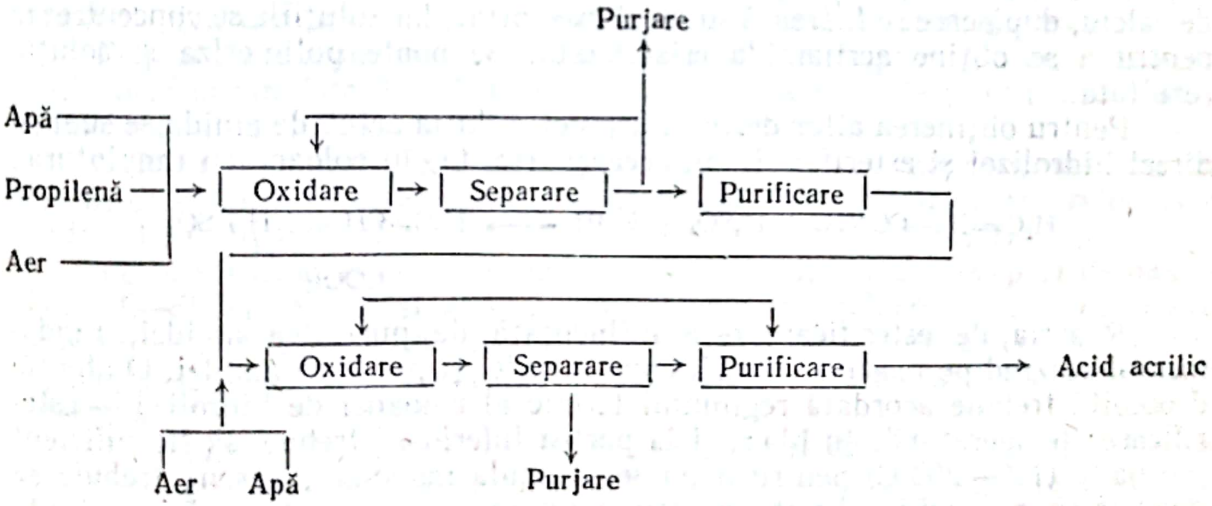


Fig. III.14. Echilibrul lichid — vapori al sistemului apă-acroleină.

randamente de pînă la 85%. Se lucrează cu volume echivalente de acroleină-oxigen (în aer), reactanţii fiind diluaţi cu 1—3 volume abur [44].

Schema de principiu, care cuprinde oxidarea acroleinei, separarea ei de gazele de recirculare dintre care o parte se evacuează, purificarea şi oxidarea acroleinei la acid acrilic este următoarea:



Soluţia de acid acrilic în apă poate fi transformată în ester acrilic printr-o succesiune de operaţii. Acidul acrilic este extras cu un amestec alcool-ester acrilic; faza organică este fracţionată în ester acrilic şi acid acrilic concentrat care se supune esterificării catalitice în prezenţă de inhibitori de polimerizare; după neutralizarea catalizatorului de esterificare se distilă amestecul

alcool — ester care se folosește la extracția unei noi cantități de soluție de acid acrilic. Din faza apoasă se recuperează alcoolul prin distilare [45].

Dacă nu se efectuează esterificarea, acest procedeu servește la obținerea acidului acrilic concentrat [46].

3) **Tehnologia obținerii monomerilor acrilici din acrilonitril.** Tehnologia sintezei acrilonitrilului a făcut mari progrese prin introducerea în practica industrială a procedeelor de amonoliză oxidativă a propilenei. Ca atare s-au elaborat procedee industriale de sinteză a celorlalți derivați acrilici pornind de la această materie primă [47].

În prima fază, acrilonitrilul este supus hidrolizei parțiale în prezența acidului sulfuric, pînă la acrilamidă:

$$H_2C{=}CH{-}CN \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} H_2C{=}CH{-}CO{-}NH_2$$

Reacția are loc în mediu de acid sulfuric 80—90%, pentru a evita pe de o parte hidroliza prea avansată și pe de altă parte obținerea unui produs incomplet hidrolizat, la o temperatură de reacție de 80—90°C. Acidul sulfuric se ia în mic exces (reacția fiind reversibilă), cu apă în cantități echimoleculare față de acrilonitril. Reacția este rapidă și se termină în cîteva minute.

Reacția decurge prin intermediul sulfatului acrilamidei, descompus ulterior la acrilamidă care se hidrolizează la acid acrilic:

$$H_2C{=}CH{-}CN + H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow [H_2C{=}CH{-}CO{-}NH_3]^+ + HSO_4^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2C{=}CH{-}CO{-}NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOH + NH_4HSO_4$$

Acrilamida se poate separa prin neutralizare cu amoniac sau cu hidroxid de calciu, după care se filtrează sulfatul precipitat, iar soluțiile se concentrează pentru a se obține acrilamida cristalizată. Se poate polimeriza și soluția rezultată.

Pentru obținerea altor derivați acrilici, soluția acidă de amidă se supune direct hidrolizei și esterificării, în aceeași treaptă, în coloane cu umplutură:

$$H_2C{=}CH{-}CONH_2 + H_2SO_4 + ROH \longrightarrow H_2C{=}\underset{\underset{COOR}{|}}{CH} + NH_4HSO_4$$

Reacția de esterificare este influențată de puritatea amidei, randamentul scăzînd pe măsura scăderii concentrației și purității amidei. O atenție deosebită trebuie acordată regimului termic al coloanei de hidroliză — esterificare: temperaturile în blază și la partea inferioară trebuie să fie suficient de înalte (150—250°C) pentru a nu se acumula monomer, dar nu trebuie să depășească o anumită limită pentru a nu se produce esterificări nedorite sau alte reacții secundare etc. Temperatura de la vîrful coloanei trebuie reglată astfel, încît să permită trecerea vaporilor de alcool nereacționat, apă și monomer.

Se lucrează cu un exces de 2—5 mol apă și alcool pentru a hidroliza și esterifica complet acrilonitrilul. Pentru fiecare alcool există condiții optime.

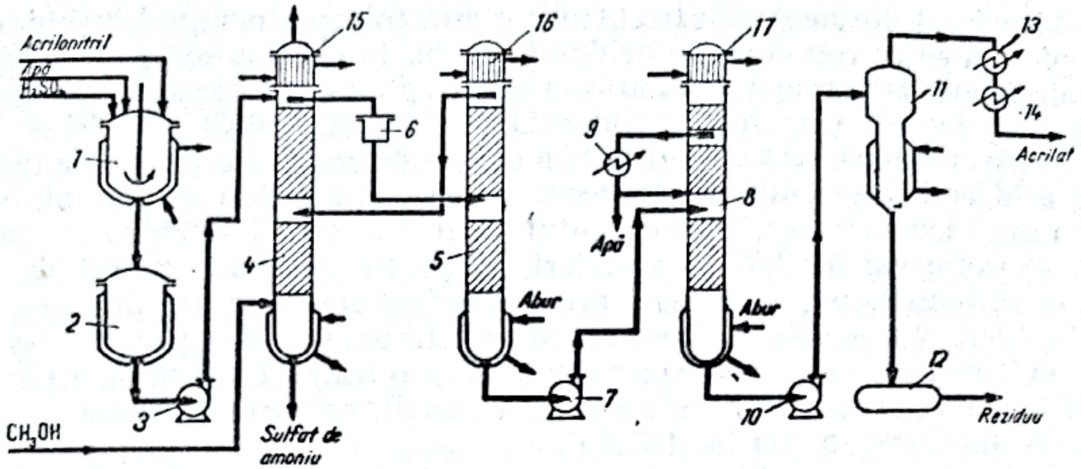


Fig. III.15. Schema instalaţiei de sinteză a acrilaţilor din acrilonitril:
1 — reactor cu agitator; *2* — rezervor; *3, 7, 10* — pompe; *4* — coloană de reacţie; *5* — coloană de esterificare; *6* — rezervor tampon; *8* — coloană de distilare a apei; *9* — răcitor pentru distilat; *11* — evaporator cu peliculă; *12* — rezervor; *13, 14, 15, 16, 17* — condensatoare.

În fig. III.15 este reprezentată schema unei instalaţii continue de sinteză a derivaţilor acrilici prin acest procedeu.

În reactorul de amidare se introduc concomitent acrilonitrilul, acidul sulfuric şi cantitatea corespunzătoare de apă. Se formează amida cu un randament de peste 95%. Din reactor compusul amidă-acid sulfuric trece la partea superioară a coloanei de esterificare în timp ce pe la partea inferioară se introduc alcoolul şi apa în proporţii optime. Pentru obţinerea acizilor corespunzători se introduce numai apă. Hidroliza şi esterificarea se realizează simultan prin contactul între reactanţii care circulă în contracurent.

Pentru a evita polimerizările, în diversele faze ale procedeului, se adaugă inhibitori: la amidare 0,3—0,4 g/l albastru metilen, iar la esterificare 0,08% hidrochinonă şi 0,006% albastru metilen.

Soluţia de sulfat acid de amoniu din bază, cu un conţinut mic în inhibitori şi polimeri se evacuează continuu, se neutralizează şi se prelucrează pentru a se obţine sulfatul de amoniu, folosit ca îngrăşământ.

Pe la vîrful coloanei de esterificare iese un amestec de vapori de monomer (25—55%), alcool şi apă. Acest amestec se prelucrează în mai multe coloane de distilare în funcţie de compoziţia şi de natura alcoolului folosit separîndu-se amestecuri azeotrope de ester-alcool, ester-apă şi redistilîndu-se esterul acrilic.

În prealabil, în cazul folosirii unui exces mare de alcool, se poate supune amestecul brut la o extracţie cu amestec ester-alcool după modul arătat la obţinerea acidului acrilic din acroleină.

Amestecul de la extracţie sau cel brut din coloana de esterificare — la un conţinut mic de alcool — se supune separării prin distilarea acidului acrilic format intermediar şi insuficient esterificat.

Pe la vîrful coloanei distilă un amestec azeotrop de monomer acrilic (acid şi ester), apă şi alcool care este recirculat la esterificare.

Produsul din bază este trecut într-o altă coloană în scopul deshidratării complete. Pentru concentrarea acidului acrilic, în coloană se poate introduce un dizolvant care cu apa formează un azeotrop cu o temperatură de fierbere mai mică decît cea a azeotropului acid acrilic-apă (100°C).

Monomerul concentrat rezultat ca produs de bază și conținînd ca impuritate acid acrilic se trimite la coloana de fracționare din care se obține în vîrf ester monomer pur. Randamentul total este de 85—90%.

4) **Obținerea acrilaților superiori.** Acrilații superiori, ca cel de butil sau de etil-hexil, pot fi produși prin procedeul semicatalitic din acetilenă, oxid de carbon, alcool și carbonil de nichel. În cazul cantităților relativ mici este mult mai economică producerea lor printr-o transesterificare a acrilatului de etil, prin esterificarea directă a acidului acrilic sau prin hidroliza cu esterificarea simultană a acrilonitrilului.

Esterificarea directă are loc în prezență de catalizatori (acid sulfuric, acid *p*-toluen-sulfuric).

Manipulare, depozitare, toxicitate. Atît în diferitele faze ale sintezei, cît și la depozitare, monomerii acrilici trebuie inhibați. În acest scop se folosesc inhibitori cu temperaturi de fierbere înalte (*p*-hidroxi-difenil-amină, N,N'-difenil-fenilen-diamină, 2,5-di-*terț*-butil-hidrochinonă sau hidrochinonă, monometil-eterul hidrochinonei etc.) în cantități pînă la 200—300 p.p.m.

Dacă perioada de inducție pe care o dă prezența inhibitorului nu este prea îndelungată, inhibitorul nu trebuie îndepărtat, folosindu-se cantități puțin mai mari de inițiator. Efectul neplăcut asupra culorii polimerului a făcut ca recent să se treacă la folosirea numai a 15 p.p.m. inhibitor [48].

Eliminarea inhibitorului se realizează pe două căi:

— prin spălarea cu soluție apoasă alcalină 1—5% (în cazul hidrochinonei) a esterilor superiori sau prin spălare cu soluție 5% de NaOH, care conține 20% NaCl în cazul esterilor inferiori, mai solubili în apă, acesta fiind singurul procedeu de dezinhibare pentru esterii superiori greu volatili;

— prin distilare, răcind monomerul condensat imediat la circa 10°C; reziduul de inhibitor în monomer (de la 0,25%) este de circa 10 p.p.m. (monometil-hidrochinonă); sînt necesare circa 4 talere teoretice.

Monomerii neinhibați se depozitează la temperaturi de sub 5°C numai pentru timp scurt, calitatea determinîndu-se prin activitatea monomerului la polimerizare.

La manipularea monomerilor, mai ales la acrilatul de metil, în ventile, conducte etc., se formează un polimer poros, granular, insolubil. Acest fenomen se poate evita prin:

— aerare, trecîndu-se 1,5 vol/h aer uscat prin monomer pentru a asigura o saturare de 50%, cu precauții (disc de ruptură etc.); monomerul nu se stochează în atmosferă de gaz inert;

— ferirea de contact cu umiditatea;

— asigurarea unor condiții corespunzătoare de depozitare (absența fierului ruginit, utilaje fără unghiuri ascuțite și spații moarte, lipsă de circulație);

— temperatura de depozitare sub 20°C prin ecranare de soare direct şi răcire;

— adăugare de cantităţi suplimentare de inhibitor.

Se folosesc rezervoare de oţel inoxidabil, curăţit şi pasivizat, prevăzute cu răcire cu apă, cu disc de ruptură sau linie de aerisire, cu uscare cu clorură de calciu şi controlul temperaturii. Materialul de etanşare este azbest alb, teflon, polietilenă.

Derivaţii acrilici sînt substanţe iritante şi toxice, deosebit de periculoase, deoarece pot fi absorbite în organism prin pielea intactă. Se admit 10 p.p.m. (35 mg/m³) în aer pentru acrilatul de metil şi 25 p.p.m. (100 mg/m³) pentru acrilatul de etil. Fiind mai puţin volatili, esterii superiori prezintă pericol mai mic.

Limitele de explozie în amestec cu aerul sînt de 2,8—25% pentru acrilatul de metil şi de la 1,8% pentru acrilatul de etil. Derivaţii acrilici prezintă pericol de explozie la contact cu flacăra, cum şi pericolul polimerizării spontane.

În tabela III.11 sînt date condiţiile de calitate [2] pentru unii esteri acrilici superiori.

Tabela III.11

Condiţii de calitate pentru unii esteri acrilici superiori

Condiţia de calitate	Acrilat de butil	Acrilat de 2-etil-hexil	Acrilat de metil	Acrilat de etil
Puritatea, %	97	97	98	98
Intervalul de distilare la 760 mm Hg °C				
început	144,0	213,0	78,7	97,0
5—95%	146,2—148,0	215,3—219,0	79,3—81,5	98,2—100,1
final	148,5	229,0	82,0	100,3
Indicele de refracţie n_D^{25}	1,4156	1,4330	79,6—80,3 —75	99,3—99,7 —75
Greutatea specifică la 25°C, gf/cm³	0,894	0,887	1,4003	1,4032
Aciditatea (acid acrilic), %	0,01	0,01	0,950	0,918
Apă (K. Fischer), %	0,10	0,10	0,004	0,004
			0,10	0,10
Culoarea APHA	30	75	10	10
Temperatura de inflamabilitate, °F		106	26,6	48,2
(Tag) deschis	105	195	50	50
(Cleveland) deschis	120			

d. Indici tehnico-economici

Valorile consumurilor specifice pentru producerea esterilor acrilici sînt ilustrate prin exemplul acrilatului de metil.

Pentru obţinerea unei tone de acrilat de metil 99,5% sînt necesare:

— acrilonitril, t	0,955
— metanol, t	0,955
— acid sulfuric, t	2,000

şi rezultă ca produs rezidual 6,1 t soluţie de sulfat acid de amoniu.

Scanned with OKEN Scanner

e. Constante fizice

Principalele constante fizice ale acidului acrilic sînt date în tabela III.12. Acidul acrilic este complet miscibil cu apa. Constantele fizice ale esterilor acrilici sînt date în tabelele III.13—III.15. În

Tabela III.12

Constantele fizice ale acidului acrilic

Constantele	Valoarea
Masa moleculară	72,09
Temperatura de fierbere, °C	
la 760 mm Hg	141—141,6
la 30 mm Hg	65
la 14 mm Hg	—
Temperatura de topire, °C	12,1
Densitatea d_4^{16}	1,0621
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4210
Căldura de combustie, kcal/g	5,576
Căldura de polimerizare, kcal/mol	−18,3
Căldura de neutralizare la 25°C, kcal/mol	13,85

Tabela III. 13

Constantele fizice ale unor azeotropi

Constantele	Acrilat de metil	Acrilat de etil
Cu apă:		
Temperatura de fierbere, °C	71	81,1
Presiunea, mm Hg	760	760
Conţinutul în apă, %	7,2	15
Cu metanol:		
Temperatura de fierbere, °C	62,5	64,5
Presiunea, mm Hg	760	760
Conţinutul în alcool, %	54	84,4
Cu etanol:		
Temperatura de fierbere, °C	73,5	77,5
Presiunea, mm Hg	760	760
Conţinutul în alcool, %	42,4	72,7
Cu *n*-propanol:		
Temperatura de fierbere, °C	79,0	—
Presiunea, mm Hg	760	—
Conţinutul în alcool, %	5,4	—
Cu izopropanol:		
Temperatura de fierbere, °C	76,0	—
Presiunea, mm Hg	760	—
Conţinutul în alcool, %	46,5	—

fig. III.16 este dată curba presiunii de vapori a acidului acrilic, iar în fig. III.17 variaţia viscozităţii cu temperatura pentru unii esteri.

Solubilitatea acrilatului de metil în apă este de 5,2±0,1 g/100 g apă, iar a acrilatului de etil 1,50 ± 0,75 g/100 g apă, pe intervalul 25—70°C.

Tabela III.14

Constantele fizice ale unor acrilaţi

Constantele	Acrilat de metil	Acrilat de etil	Acrilat de 2-etil-hexil
Masa moleculară	86,09	100,11	184,16
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	80,2	99,5	—
Temperatura de congelare, °C	sub — 75	sub — 75	—
Densitatea d_4^{20}	0,9535	0,9234	—
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4040	1,4068	—
Viscozitatea la 25°C, cP	0,503	0,596	1,64 (20°C)
Căldura specifică la 20 C, cal/g.grd	—	—	0,45
Căldura de polimerizare, kcal/mol	19	—	14,5
Solubilitatea în apă la 30°C, % greut.	5,2	1,82	0,004 (20°C)

Tabela III.15

Presiunile de vapori ale esterilor acrilici, mm Hg

Temperatura, °C	Acrilat de metil	Acrilat de etil	Acrilat de butil	Acrilat de 2-etil-hexil
—20	6,4	2,3	—	—
—10	12,9	4,6	—	—
0	23,4	8,7	1,05	—
10	40,5	16,5	2,1	—
20	68,2	29,5	4,0	—
30	109	50,5	7,3	—
40	170	82,0	12,8	—
50	255	126	21,3	1,00
60	372	190	34,0	1,85
70	530	280	53,5	3,3
80	—	400	81,5	5,6
90	—	560	120	9,2
100	—	—	173	14,8
110	—	—	246	23,0
120	—	—	342	34,7
130	—	—	464	51,0
140	—	—	617	75,5
150	—	—	—	108
160	—	—	—	150
170	—	—	—	210
180	—	—	—	280
190	—	—	—	375
200	—	—	—	492
210	—	—	—	640

Scanned with OKEN Scanner

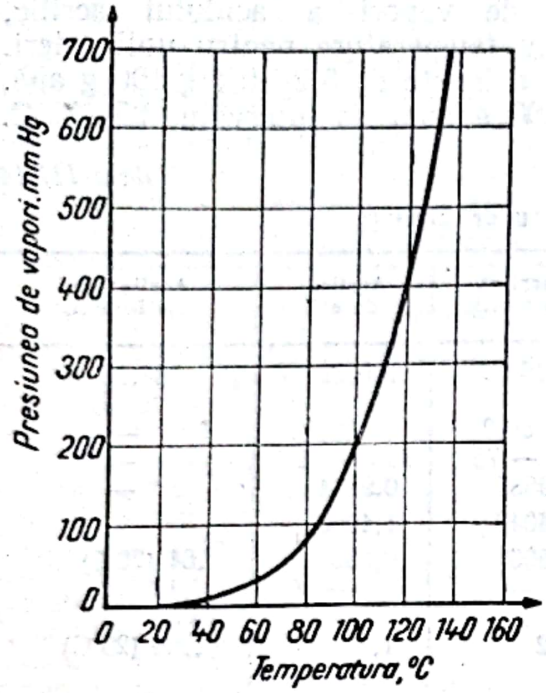


Fig. III.16. Variaţia presiunii de vapori a acidului acrilic în funcţie de temperatură.

Solubilitatea apei în acrilatul de metil este dată în tabela III.16, iar cea a apei în acrilatul de etil la 25°C este de 1,51 ± 0,6 g/100 g monomer.

Tabela III. 16

Solubilitatea apei în acrilat de metil g/100 g monomer

Temperatura, °C	Solubilitatea
0	1,57 ± 0,05
10	1,94 ± 0,06
20	2,32 ± 0,07
30	2,72 ± 0,08
40	3,18 ± 0,04
50	3,70 ± 0,10
60	4,39 ± 0,15
70	5,20 ± 0,20

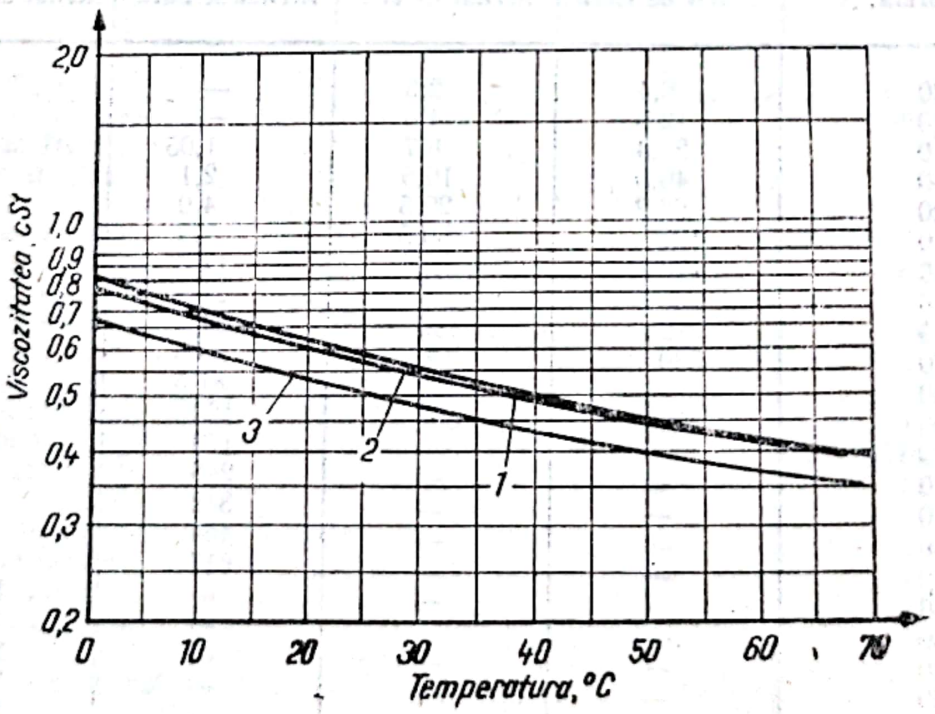


Fig. III.17. Variaţia viscozităţii unor esteri acrilici în funcţie de temperatură:

1 — acrilat de etil; *2* — metacrilat de metil; *3* — acrilat de metil.

În literatura de specialitate este descris spectrul în infraroşu al acrilatului de metil [48, 50].

În tabela III.17 se dau unele proprietăţi fizice ale acrilaţilor unor alcooli fluoruraţi.

Tabela III. 17

Proprietăţile fizice ale unor acrilaţi ai alcoolilor fluoruraţi

Acrilatul	Masa moleculară *M*	Temperatura de fierbere °C
$H_2C = CH—CO—O—CH_2—CF_2—CF_2—CF_3$	254,10	51,3/50 mm Hg
$H_2C = CH—CO—O—CH_2—CF_2—CF_2—O—CF_3$	270,10	63,5/20 mm Hg
$H_2C = CH—CO—O—CH_2—CF_2—CF_2—O—C_2F_5$	320,11	53 /30 mm Hg

f. Metode de analiză

Determinarea purităţii monomerilor acrilici se efectuează prin determinarea dublei legături prin diferite metode. Cea mai practică, în special pentru derivaţii superiori este metoda cu sulfat de piridină-brom [51], rapidă şi precisă. Drept reactant se foloseşte o soluţie de sulfat de piridină-brom $C_5H_5N \cdot H_2SO_4Br_2$ în acid acetic glacial, cu acetat de mercur drept catalizator. Excesul de reactiv se măsoară prin adăugare de iodură de potasiu şi titrarea cu tiosulfat a iodului rezultat. Se mai recomandă metode cu brom-bromură în metanol [52], cu sulfit [53, 54], adiţia de morfolină [55]. Determinarea prin reacţie cu dodecil-mercaptan în prezenţa catalizatorilor alcalini şi retitrare cu soluţie de iod dă rezultate bune dacă esterii conţin drept inhibitori monometil-eterul hidrochinonei; hidrochinona împiedică titrarea [56].

Alte determinări efectuate asupra monomerilor acrilici [2, 57] cuprind determinarea cifrei de aciditate sau de ester, determinarea apei prin metoda K. Fischer şi conţinutul de inhibitor. Inhibitorii se dozează iodometric, colorimetric sau polarografic (hidrochinona), prin reacţie cu nitrit sau spectrofotometric (monometileterul hidrochinonei) la 288 mμ, polarografic (benzochinonă); metodele spectrofotometrice se aplică şi la amestecuri de inhibitori [58, 59].

Conţinutul în peroxizi se dozează polarografic sau iodometric. Urmele de polimer se identifică turbidimetric în acid acetic (acrilat de metil) sau metanol (ceilalţi esteri).

Conţinutul în acizi al amestecurilor complexe se măsoară spectrofotometric la 215—250 mμ în acid sulfuric concentrat [60].

Cele mai răspîndite metode pentru identificarea şi dozarea impurităţilor în monomerii acrilici sînt în prezent metodele de cromatografie de gaz [61]. Se foloseşte ca umplutură de coloană Carbowax — 400 [62] cu heliu drept gaz purtător, la 38°C; cu tritolilfosfat se pot pune în evidenţă şi vaporii de apă. Drept suport se mai propune carbonatul de etilenă [63].

BIBLIOGRAFIE

1. *Horn, M. B.* Acrylic Resins. New York, Reinhold Publ. Corp., 1960.
2. *Riddle, E. H.* Monomeric Acrylic Esters, New York, Reinhold Publ. Corp., 1954.
3. Rev. Prod. Chim., nr. 67, 1964, p. 280.
4. *Staudinger, H., Urech, E.* Helv. Chim. Acta, **12**, 1929, p. 1109.
5. Brev. germ. 607 483/1934.
6. Brev. germ. 575 423/1933.
7. *Gahokidze, A. M.* J. Obsc. Him., **17**, 1947, p. 1227.
8. *Volmar, Y. C.* rend. Acad. Sci., **181**, 1925, p. 467.
9. Brev. amer. 2 459 677/1949; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 2026.
10. *Ziegler* K. Präparative Organische Chemie, Wiesbaden, Klemm, 1948.
11. Brev. amer. 2 352 641/1944.
12. Brev. amer. 2 356 459/1944.
13. Brev. franc. 1 365 893/1964; Bull. Off. Propr. Ind., 1964, 7705.
14. Brev. amer. 2 826 564/1958: Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 10630 *g*.
15. *Bhattacharyya, S. K., Sen, A. K.* J. Appl. Chem., **13**, 1963, p. 498.
16. *Bhattacharyya, S. K., Sen, A. K.* Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel., **3**, 1964, p.169.
17. *Toepel, T.* Chimie et Industrie, **9**, 1964, p. 139.
18. *Ehrreich, J. E., Nickelson, R. G., Ziegler, C. E.* Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel, **4**, 1965, p. 77.
19. *Salkind, M., Riddle, E. N., Keeffer, R. W.* Ind. Eng. Chem., **51**, 1959 p. 1328.
20. *Schulz, H., Wagner, H.* Angew. Chem., **62** 1950, p. 107.
21. *Popova, N. I., Vermel, E. E.* Izvest. Sib. Otdel. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1960, p. 89.
22. *Isaev, O. V., Margolis, L. I., Sazanova, I. S.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **129**, 1959, p. 141.
23. *Golovina, O. A. Isaev, O. V., Saharov, M.M.* Dokl, Akad. Nauk S.S.S.R., **142**, 1962, p. 619.
24. *Sixma, F. L. Duynstee, E. F. Y., Hennekens, Y.* Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **82**, 1963, p. 901.
25. *Hvoge, H.* J. Catalysis, **2**, 1963, p. 58.
26. Brev. amer. 2 451 485/1945.
27. *Agamennone, M.* Chimia e Industria, **43**, 1961, p. 875.
28. Brev. englez 687 852/1949; Chem. Zentr., 1955, p. 4931.
29. Brev. englez 668 340/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 1728.
30. Brev. englez 655 902/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 8146.
31. Brev. amer. 2 476 307/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 167.
32. *Mayor, Y.* L. Ind. Chim., **51**, 1964, p. 343.
33. Chimie et Industrie, **93**, 1965, p. 245.
34. Brev. franc. 1 395 951/1964, Bull. Off. Propr. Ind., 1965, p. 5073.
35. Brev. germ. 869 950/1953; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 8711 *h*.
36. Brev. franc. 1 399 498/1964; Bull. Off. Propr. Ind., **6**, 1965, p. 6427.
37. Brev. franc. 1 392 718/1964; Bull Off. Propr. Ind., **6**, 1965, p. 3784.
38. Brev. franc. 1 366 580/1964 Bull. Off. Propr. Ind., **5**, 1964, p. 8003.
39 Brev. englez 953 763/1962, J. Appl. Chem., **15**, 1965, p. 157.
40. Brev. englez 903 034/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 8901 *c*.
41 Brev. amer. 2 881 212/1959; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 844 *i*.
42. Brev. belg. 614 404/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 13186 *b*.
43. Brev. franc. 1 364 810/1964; Bull. Off. Propr. Ind., **5**, 1964, p. 7384.
44. Brev. franc. 1 380882/1964. Bull. Off. Propr. Ind., **5**, 1964, p. 14143.
45. Brev. franc. 1 393 173/1964; Bull. Off. Propr. Ind., **6**, 1965, p. 3790.
46. Brev. franc. 1 393 174/1964; Bul. Off. Propr. Ind., **6**, 1965, p. 3790.
47. *Goidea, D.* Rev. Chim., **15**, 1964, p. 505.
48. Rev. Prod. chim., **64**, 1961, p. 641.
49. *Davison, D., Bates, J.* J. Chem. Soc., 1953, p. 2607.
50. *Ungnade, H., Ortega, R. J.* Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1564.
51. *Rowe, R. G., Furnas, C. C., Bliss, H.* Analyt. Chem., **16**, 1944, p. 371.
52. *Bartels, U., Hoyme, H.* Faserforsh. Textiltechn, **14**, 1963, p. 547.
53. *Critchfield, E., Johnson, J. B.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 73.

Scanned with OKEN Scanner

54. *Philipp, B., Bartels, U., Hoyme, H.*, Faserforsh. Textiltechn., **12**, 1961, p. 581.
55. *Critchfield, E., Funk, G. L., Johnson, J. B.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 76.
56. *Beesing, D. W., Tyler, W. P., Kurtz, D. M., Harrison S. A.* Analyt. Chem., **21**. 1949, p. 1073.
57 *Stanley, E I.*: In *Klyne G. M.* Analytical Chemistry of Polymers, New York,, Interscience Publ., 1959, p. 2.
58. *Lacoste, R. J., Covington, J. R.* Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 990.
59. *Johnson, D. P., Critchfield, F. E.* Analyt, Chem., **33**, 1961, p. 910.
60. *Stepecky, R. A., Law, J.* Analyt. Chem., **22**, 1960, p. 1697.
61. *James, A T., Martin, A. J. O.* J. Chromatog., **1**, XXXVII, 1958.
62. *Takayama, Y.* J. Chem. Soc. Japan. Ind. Sect., **61**, 1958, p. 682.
63. *Weiss, A. R.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 1058.

2. ACIDUL METACRILIC ŞI DERIVAŢI

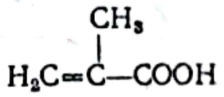
a. Generalităţi

Dintre derivaţii acidului metacrilic, cel mai utilizat este metacrilatul de metil al cărui polimer întruneşte proprietăţi mecanice cu proprietăţi optice deosebit de favorabile, ceea ce a dus la folosirea sa ca sticlă organică.

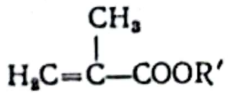
Copolimerii metacrilatului de metil cu alţi esteri ai acidului metacrilic sau acrilic se folosesc pentru repere obţinute prin operaţii de extrudere, injecţie, la acoperiri şi ca adevizi. Polimerii acidului metacrilic au întrebuinţări restrînse, sub formă de emulsii adezive.

Formulele principalilor derivaţi metacrilici folosiţi sînt următoarele:

Acid metacrilic

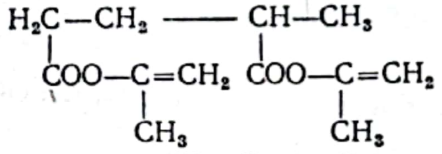


Mono-esteri metacrilici



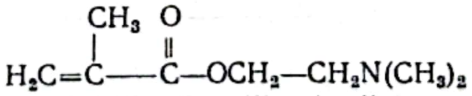
în care R′ poate fi metil, etil, butil, izobutil, hexil, octil, nonil, decil-octil, 2-etoxietil, lauril, stearil, cetostearil.

Diesteri metacrilici:

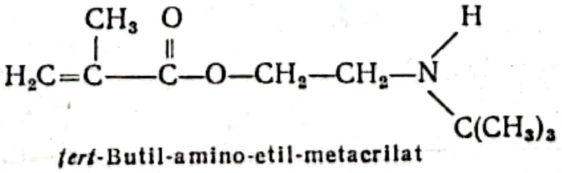


1, 3-Butilen-dimetacrilat

Derivaţi funcţionali:

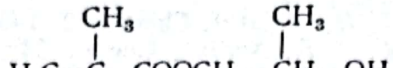


Dietil-amino-etil-metacrilat

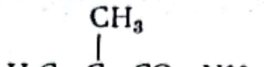


tert-Butil-amino-etil-metacrilat

Hidroxi-etil-metacrilat



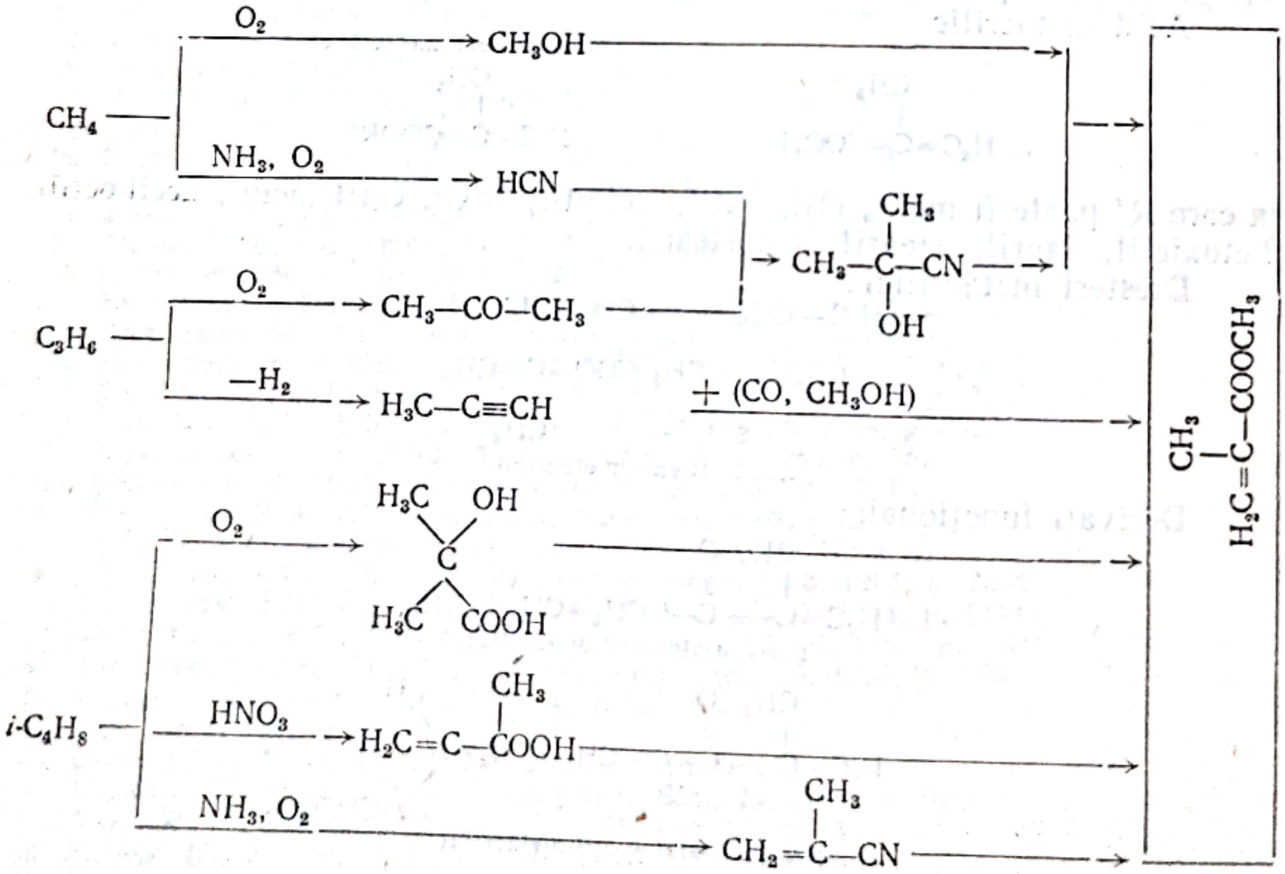
Hidroxi-propil-metacrilat



Metacrilamida

Dezvoltarea producției de metacrilat de metil este în continuă creștere; astfel, în S.U.A. din anul 1960 pînă în anul 1963, creșterea a fost de 17% pe an, iar pînă în anul 1968, cînd producția va atinge 138 000 t, se prevede o creștere de 10% pe an.

Aceasta se datorește atît utilizărilor cît și bazei variate de materii prime, care permite mai multe căi posibile pentru sinteza sa, conform schemei următoare:



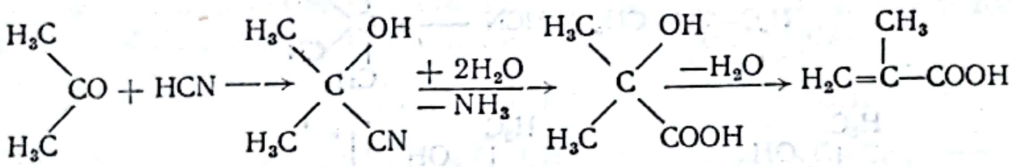
Procedeul devenit astăzi clasic este cel al sintezei din acetonă şi acid cianhidric, dar amonooxidarea izobutilenei reprezintă un potenţial important atît tehnic cît şi economic.

În cele ce urmează se expune în principal obţinerea metacrilatului de metil, indicîndu-se şi posibilităţile de preparare ale acidului metacrilic şi esterilor săi superiori.

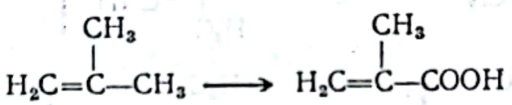
b. Posibilităţi de obţinere

La baza obţinerii acidului metacrilic stau următoarele două metode:

— sinteza din aceton-cianhidrină:



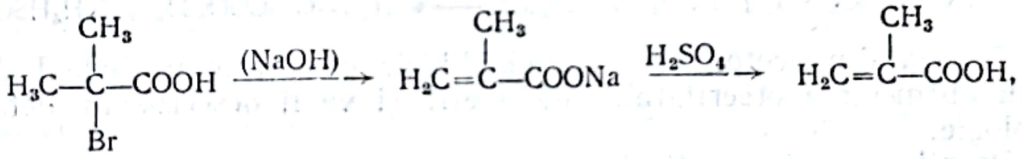
— sinteza din izobutilenă, prin oxidare cu acid azotic:



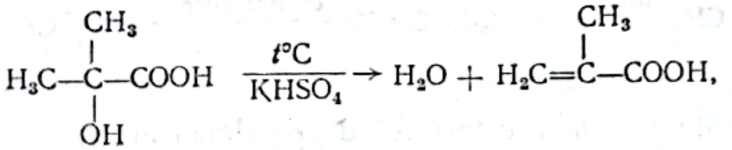
Procedeul este aplicat industrial, acidul metacrilic fiind folosit şi pentru obţinerea metacrilatului de metil [1].

Alte procedee care prezintă un interes limitat sînt:

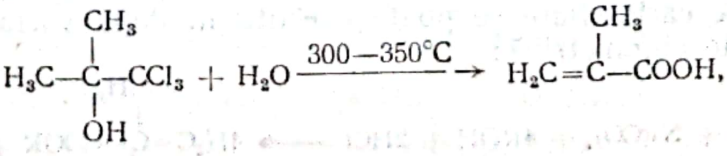
— din acidul izobutiric α — halogenat, prin tratare cu alcalii pentru eliminarea halogenului



— deshidratarea acidului hidroxi-izobutiric prin tratarea la cald cu sulfat acid de potasiu sau de sodiu.

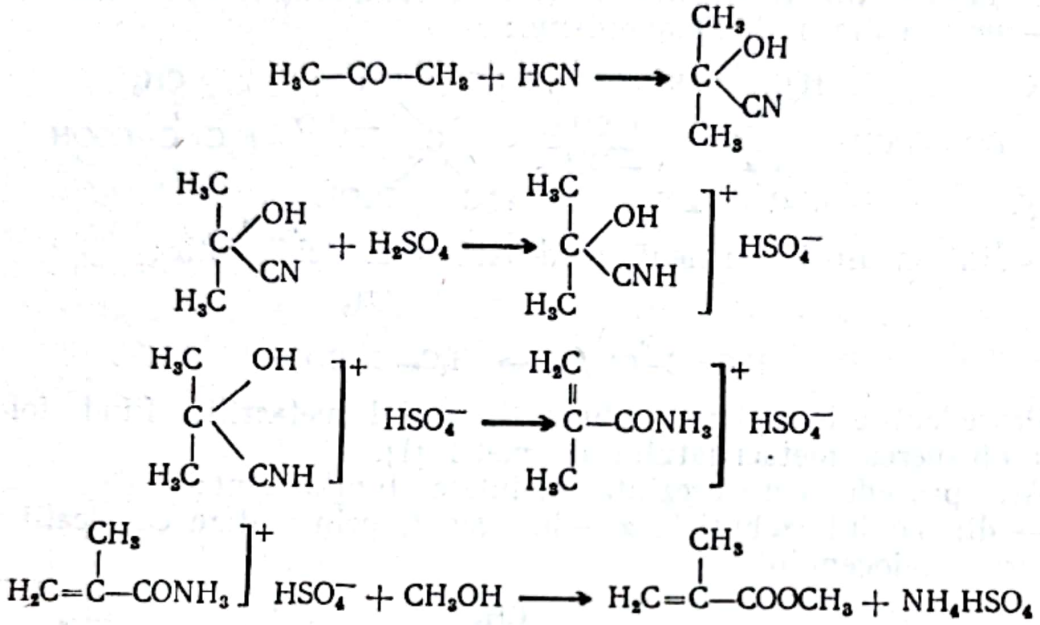


— prin trecerea unui amestec de vapori de triclor-*terţ*-butil-alcool şi vapori de apă peste fosfaţi alcalini la 300—350°C:



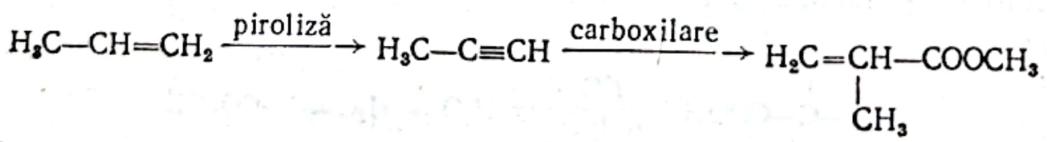
— prin dehidrogenarea aldehidei izobutirice la 200—250°C pe un catalizator care conţine un amestec de metale (Cu, Cr, Zn, Cd) se formează metacroleină. Aceasta, oxidată în condiţii blînde formează acid metacrilic. Oxidarea se conduce pe catalizator de W, Mo cu acid fosforic şi boric [2] sau de Cu-Ni [3], obţinîndu-se un randament de 96%.

Pentru obţinerea esterilor metacrilici se aplică procedeul prin acetoncianhidrină rezultată din reacţia dintre acetonă şi acid cianhidric în mediu alcalin; acetoncianhidrina reacţionează cu acid sulfuric monohidrat formînd sulfatul metacrilamidei, care fără să se separe, în prezenţa metanolului, formează metacrilatul de metil; succesiunea de reacţii este următoarea:



Sinteza din acetonă şi acid cianhidric constituie procedeul de bază pentru obţinerea metacrilatului de metil şi va fi descrisă în detaliu la tehnologie.

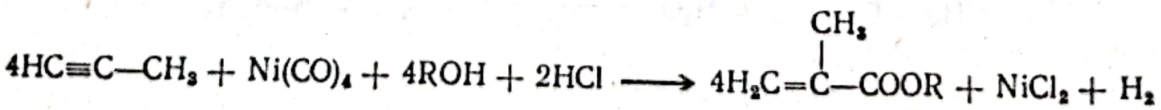
Propilena poate constitui o materie primă pentru metacrilatul de metil, prin intermediul metil-acetilenei [4].



Reacţia de dehidrogenare termică a propilenei are loc la 1 200—1 300°C şi presiuni sub 100 mm Hg, cu timpi de contact foarte scurţi, de ordinul milisecundelor, obţinîndu-se conversii sub 30% şi randamente de 32—38%. Reacţia se desfăşoară printr-un mecanism de radicali liberi.

Reacţia de carboxilare se poate executa în două variante:

Reacţia stoechiometrică:



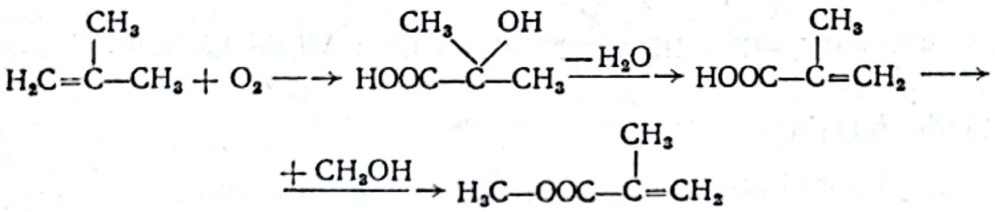
poate fi executată fie la presiune atmosferică, temperatură de 40—76°C şi timp de contact de 2—4 h, fie la presiune înaltă, temperatură de 80—120°C şi timp de contact de 0,5—1,5 h; în ultimul caz se obţine un randament în metacrilat de metil şi acid metacrilic de 49% calculat faţă de metil-acetilena consumată şi de 66% faţă de carbonilul de nichel utilizat.

Reacţia catalitică

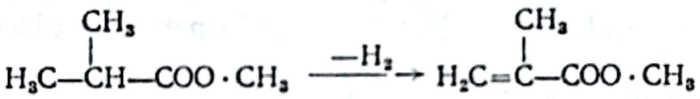
$$HC{\equiv}C{-}CH_3 + CO + ROH \longrightarrow H_2C{=}CHCOOR,$$

foloseşte drept catalizatori halogenuri de nichel, complecşi de nichel-trifosfină etc.; reacţia decurge la 170—180°C, sub o presiune parţială de oxid de carbon de 10 at, obţinîndu-se randamente de 46—47%.

Oxidarea izobutilenei cu acid azotic duce la acidul hidroxi-izobutiric, care prin deshidratare şi esterificare trece în metacrilat:

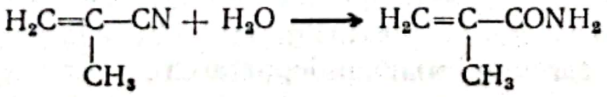


Prin dehidrogenarea catalitică a izobutiratului de metil la metacrilat de metil peste catalizator de alumină se obţine randamente satisfăcătoare [5].



Izobutiratul de metil, diluat cu azot pînă la o presiune parţială de 50 mm Hg, este dehidrogenat la metacrilat de metil prin trecere la 600°C peste catalizator de alumină, cu timp de contact de circa 1 s, la presiune atmosferică. Conversia este de 8—12%, iar randamentele de 50—60%. Oxizii unui mare număr de elemente au acţiune de promotori, dintre care cei mai buni sînt oxidul de vanadiu (10%) şi oxidul de lantan (10%), care măresc conversia la 15,1% şi randamentul la 68%; oxidul de calciu (3%) în condiţii egale duce la o conversie de 14%, şi la un randament de 65%. Randamentul şi conversia scad la ridicarea presiunii parţiale a izobutiratului de metil. Reacţia se caracterizează printr-o perioadă de inducţie (2—4 h), în care tot izobutiratul introdus este complet descompus; diluarea cu vapori de apă în loc de azot prelungeşte perioada de inducţie şi coboară randamentul şi conversia prin fenomene de hidroliză.

Din izobutilenă, amoniac şi oxigen rezultă metacrilonitrilul [6], printr-o reacţie de amonoxidare asemănătoare obţinerii acrilonitrilului din propilenă, amoniac şi oxigen. Prin hidroliza metacrilonitrilului



se obţine metacrilamidă, care se prelucrează mai departe ca în procedeul de bază.

În mod analog metodele folosite pentru obţinerea acrilaţilor, pornind de la derivaţii corespunzători se pot obţine esterii metacrilici.

Metacrilaţii glicolilor se obţin prin reacţia acidului metacrilic cu oxizii olefinelor corespunzătoare (etilenă, propilenă etc.) [7].

c. Tehnologie

1) **Factori caracteristici ai procesului de obţinere a metacrilatului de metil.** Viteza de formare a aceton-cianhidrinei, după reacţia:

$$HCN + CH_3{-}CO{-}CH_3 \underset{k''}{\overset{k'}{\rightleftharpoons}} H_3C{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}}{-}CH_3;\ \Delta H = -8{,}5\ \text{kcal/mol}$$

este dată de relaţia

$$r = k'\, c_{HCN} \cdot c_{CH_3COCH_3} - k'' \cdot c_{CH_3C(OH)(CN)CH_3}$$

Valoarea constantei de echilibru $K = k'/k''$ este de 13,87 $(mol/l)^{-1}$, iar a constantei de viteză a reacţiei directe k', de 0,00778 l/mol · min [8].

Este avantajos să se lucreze cu exces de acetonă, pentru a mări viteza de reacţie şi conversia acidului cianhidric, făcînd operaţiile ulterioare mai puţin periculoase.

Conversia de echilibru în aceton-cianhidrină variază cu temperatura după cum urmează:

Temperatura °C	0	25	60
Conversia %	94	88	84

Temperaturile înalte duc la scăderea conversiei de echilibru, iar viteza de reacţie creşte cu temperatura; între aceste influenţe contrarii, temperatura optimă s-a găsit la circa 70°C [9].

Diluarea soluţiei de catalizator favorizează procesul de omogenizare, însă duce la scăderea concentraţiei de echilibru a aceton-cianhidrinei.

Rezultate bune se obţin şi folosind carbonatul de sodiu.

Obţinerea sulfatului de aceton-cianhidrină. Prin amestecarea acidului sulfuric monohidrat cu aceton-cianhidrină se obţine sulfatul de aceton-cianhidrină, însoţit de un efect puternic exoterm.

Raportul între reactanţi este optim la valoarea H_2SO_4 : aceton-cianhidrină de 1,7 : 1 [10]. Utilizarea unor raporturi mai mici duce la obţinerea unui amestec cu viscozitate mare, care îngreuiază îndepărtarea căldurii de reacţie, iar ameste-

carea şi curgerea reactanţilor devine foarte dificilă. Creşterea raportului peste valoarea de 1,8 : 1 duce la scăderea randamentului şi creşterea consumului de acid sulfuric.

Amidarea. Amestecul de sulfat de aceton-cianhidrină şi acid sulfuric supus la încălzire suferă iniţial o deshidratare urmată de hidroliza grupei nitril la grupa amidă, folosind însuşi apa de deshidratare.

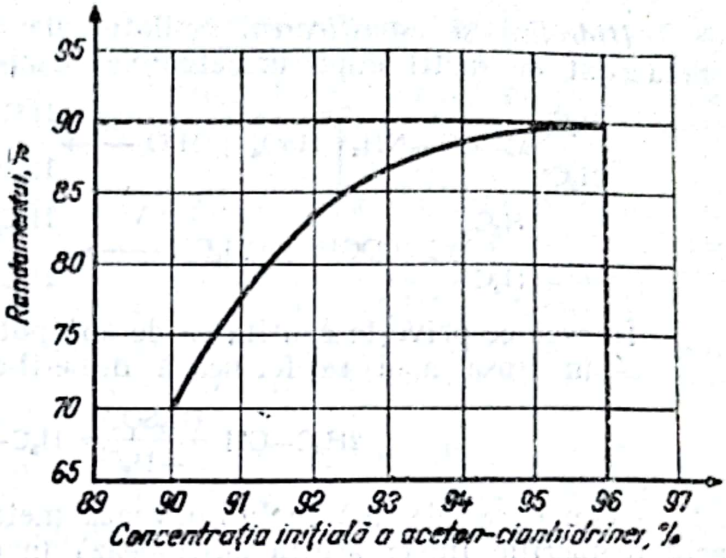


Fig. III.18. Variaţia randamentului reacţiei de amidare în funcţie de concentraţia aceton-cianhidrinei.

Transformarea aceton-cianhidrinei în metacrilamidă necesită un mediu anhidru pentru a se evita hidroliza aceton-cianhidrinei la amida acidului α-hidroxi-izobutiric. De aceea, pentru amidare se foloseşte H_2SO_4 100%.

Concentraţia acidului sulfuric influenţează simţitor randamentul, în special dacă conţine SO_3 liber chiar în concentraţie mică. În acest caz, la temperatură înaltă, are loc în timpul amidării carbonizarea substanţelor organice, producînd prin aceasta scăderea randamentului.

Concentraţia aceton-cianhidrinei influenţează randamentul în metacrilamidă în special prin conţinutul ei în apă, deoarece cu ajutorul acesteia se formează ca produs secundar amida acidului hidroxi-izobutiric. În fig. III.18 este reprezentată creşterea randamentului reacţiei de amidare în funcţie de concentraţia aceton-cianhidrinei [9]. Peste o concentraţie de 96%, randamentul nu mai creşte simţitor atingîndu-se o limită de 90%.

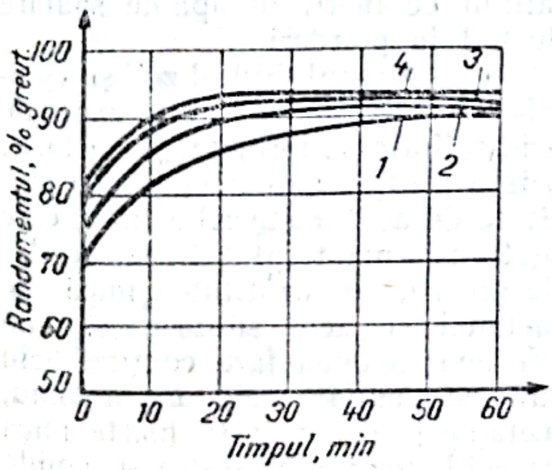
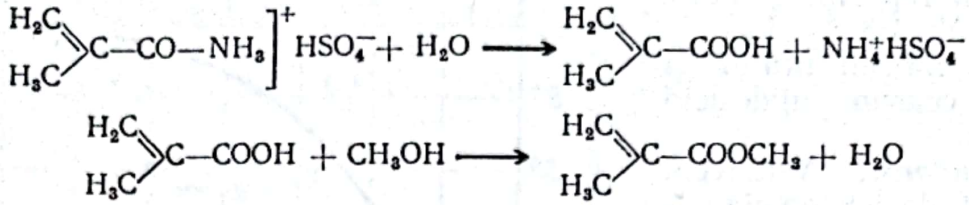


Fig. III.19. Variaţia randamentului reacţiei de amidare în funcţie de timpul de contact, la diferite temperaturi:
1 — 125°C; 2 — 130°C; 3 — 135°C; 4 — 140°C.

Viteza reacţiei de deshidratare şi de amidare are valori utilizabile la o temperatură de peste 120°C.

În fig. III.19 este reprezentată variaţia randamentului reacţiei în funcţie de timpul de contact, pentru diferite temperaturi [10], lucrîndu-se în mediu de H_2SO_4 99,8% la un raport molar aceton-cianhidrină: acid sulfuric de 1 : 1.

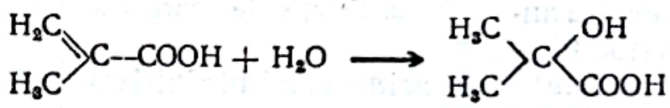
Hidroliza şi esterificarea. Sulfatul metacrilamidei se transformă în metacrilat de metil după următoarele reacţii:



În ceea ce priveşte cantitatea de apă pot exista două condiţii extreme:
— în lipsa apei se formează dimetil-eter:

$$2H_3C{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} H_3C{-}O{-}CH_3$$

— cu exces de apă se hidrolizează metacrilatul de metil formîndu-se acid metacrilic liber; acesta adiţionează în continuare apă formînd acid α - hidroxi-izobutiric (sau esterul respectiv):



Dependenţa randamentului în metacrilat de metil faţă de excesul de metanol este dată în fig. III.20. S-a lucrat cu 1,7 mol H_2SO_4, 2 mol H_2O şi 1 mol aceton-cianhidrină. Randamentul creşte cu excesul de metanol, raportul optim metanol : aceton-cianhidrină fiind de 3 : 1 mol. La un exces mai mare are loc o scădere a randamentului din cauza temperaturii de reacţie care scade o dată cu creşterea refluxului de metanol lichid. Optimul găsit de 3 : 1 mol nu este realizabil tehnologic, deoarece măreşte solubilitatea metacrilatului de metil în apa de spălare ducînd la pierderi.

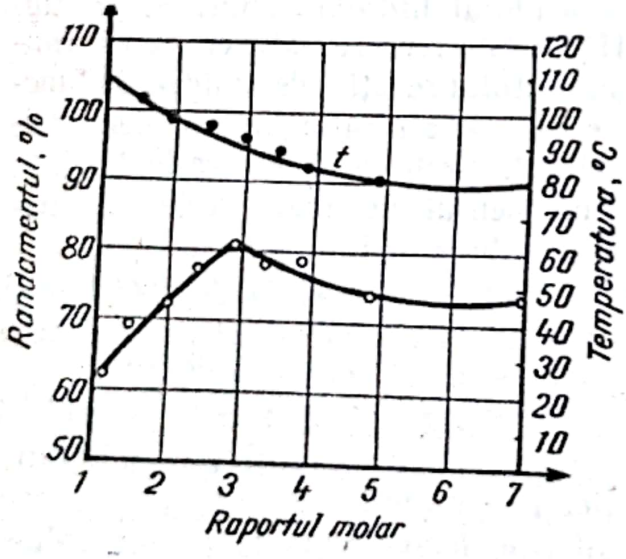


Fig. III.20. Variaţia randamentului în metacrilat de metil în funcţie de raportul molar metanol:aceton-cianhidrină, *t* fiind temperatura de reacţie.

În timpul hidrolizei şi esterificării metacrilamidei în exces de acid sulfuric se formează două faze: o fază conţine aproape întreaga cantitate de acid metacrilic liber, care se transformă treptat în metacrilat de metil, o cantitate mică de metanol şi acid sulfuric şi sub 1% apă; a doua fază conţine acid sulfuric, sulfat acid de amoniu, metanol şi o cantitate foarte mică de acid metacrilic, ester şi amidă nereacţionată, dar conţine întreaga cantitate de apă adăugată în timpul reacţiei şi scindată la esterificare.

Hidroliza metacrilamidei se desfăşoară în fază apoasă; acidul metacrilic format se separă ca fază organică şi extrage metanolul prezent în mediul de reacţie. În această fază are loc esterificarea la metacrilat de metil, apa formată migrînd în faza apoasă şi echilibrul deplasîndu-se continuu în sens favorabil.

Din cele menţionate se deduce că se poate lucra şi cu soluţii acide mai diluate, provenite dintr-un exces de apă, care va favoriza hidroliza metacrilamidei, fără să strice echilibrul reacţiei de esterificare. Se poate ajunge astfel să se lucreze la raporturi de reactanţi de 1,7 mol H_2SO_4 : 4,0 mol H_2O : 1 mol aceton-cianhidrină: 1,65 mol CH_3OH, obţinîndu-se acelaşi rezultat ca şi în cazul raporturilor 1,7 mol H_2SO_4 : 2,0 mol H_2O : 1 mol aceton-cianhidrină : 3 mol CH_3OH (fig. III.21). [10].

Randamentul în metacrilat de metil creşte cu timpul de contact, după cum rezultă din fig. III.22, cînd s-a lucrat cu 1,7 mol H_2SO_4, 4 mol apă, 2 mol CH_3OH, 1 mol aceton-cianhidrină, la fierbere, pînă la atingerea unei valori apropiată de echilibru.

Purificarea. Amestecul de sinteză conţine pe lîngă metacrilat de metil şi metanol, apă şi acid metacrilic.

Pentru purificarea metacrilatului de metil este necesară iniţial o concentrare a acestuia prin extracţie şi neutralizarea acidului metacrilic. Deoarece metanolul şi apa se elimină în final din metacrilat de metil sub formă de azeotropi, o cantitate prea mare din aceste produse ar duce la antrenarea unei cantităţi mari de metacrilat din metil îngreuind sau chiar făcînd imposibilă purificarea. Extracţia alcoolului şi micşorarea conţinutului în apă se realizează continuu, într-o coloană în contracurent, cu soluţie 1—2% de Na_2CO_3 cu raporturi între faze de 1 : 1—1 : 1,5. Diagrama solubilităţii

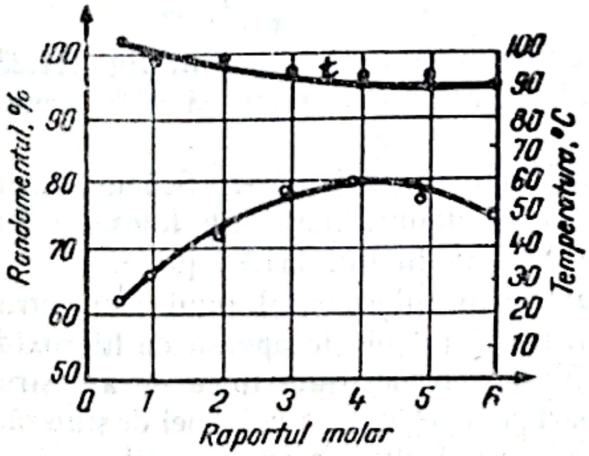


Fig. III.21. Variaţia randamentului în metacrilat de metil în funcţie de raportul molar apă: aceton-cianhidrină, *t* fiind temperatura de reacţie.

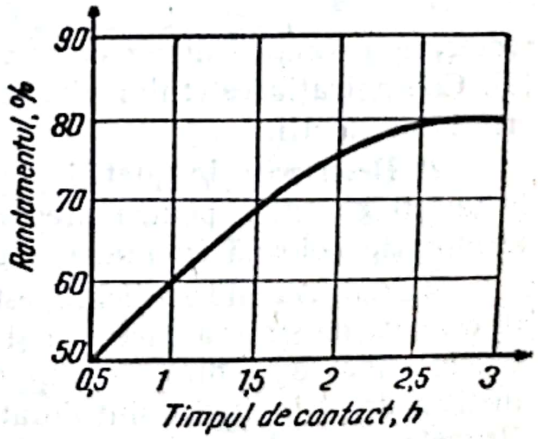


Fig. III.22. Variaţia randamentului în metacrilat de metil în funcţie de timpul de contact

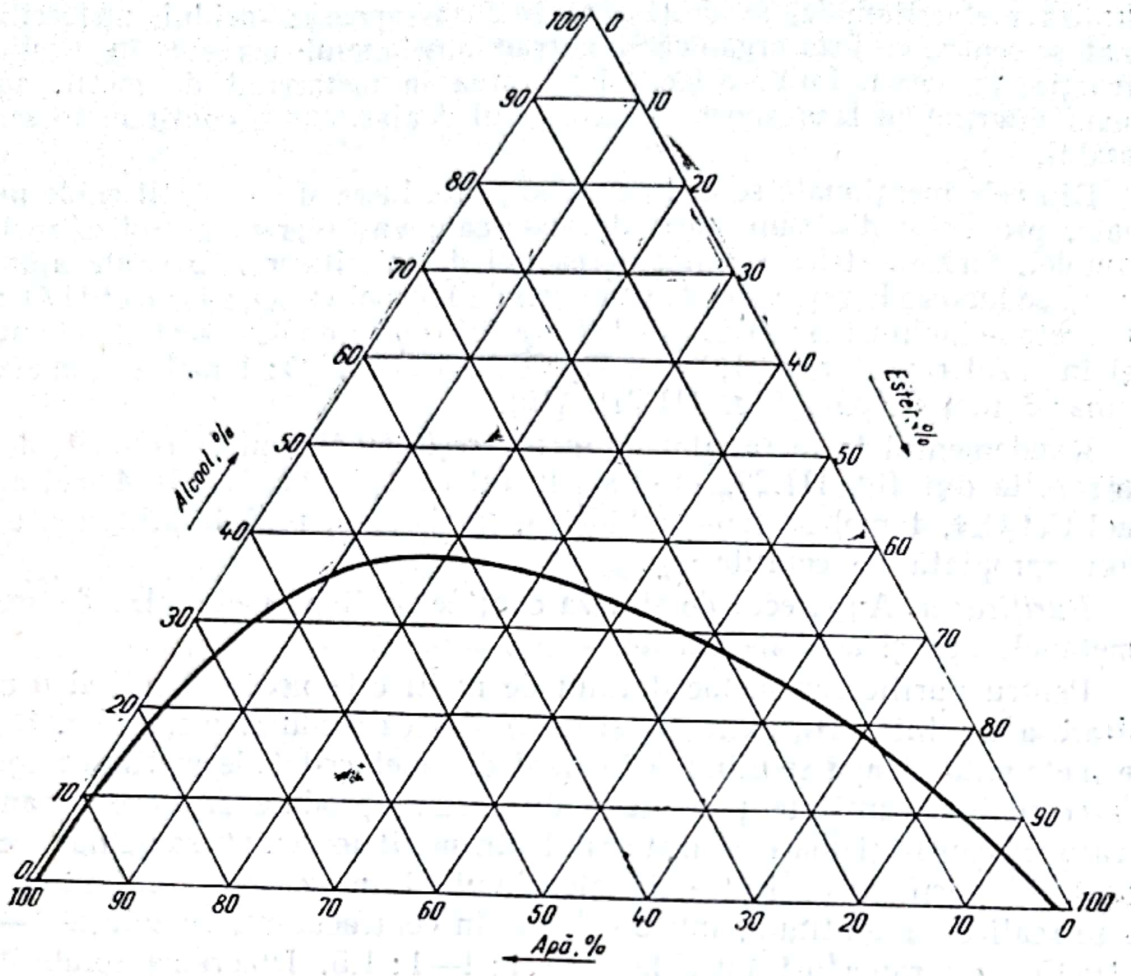


Fig. III.23. Diagrama ternară apă-metanol-metacrilat de metil.

reciproce a componentelor determinate experimental este dată în fig. III.23 [9]. Concentrația esterului ajunge la valori cuprinse între 92 și 94% metacrilat de metil.

2) **Descrierea instalației.** *Prepararea aceton-cianhidrinei.* Schema unei instalații continue pentru prepararea aceton-cianhidrinei care folosește un reactor tip coloană cu talere, este reprezentată în fig. III.24 [9].

Acidul cianhidric lichid este dozat prin intermediul unui rotametru în coloana de sinteză. Acetona și catalizatorul (o soluție apoasă de hidroxid sau carbonat de sodiu), conținînd eventual și o cantitate mică de albastru metilen drept inhibitor sînt dozate la partea superioară a coloanei de sinteză. Primele talere ale coloanei sînt folosite pentru efectuarea amestecării.

Reacția fiind exotermă temperatura se menține la 70°C. Produsul părăsește coloana la partea inferioară, trecînd în prealabil printr-un răcitor, care-i reduce temperatura finală la 35°C.

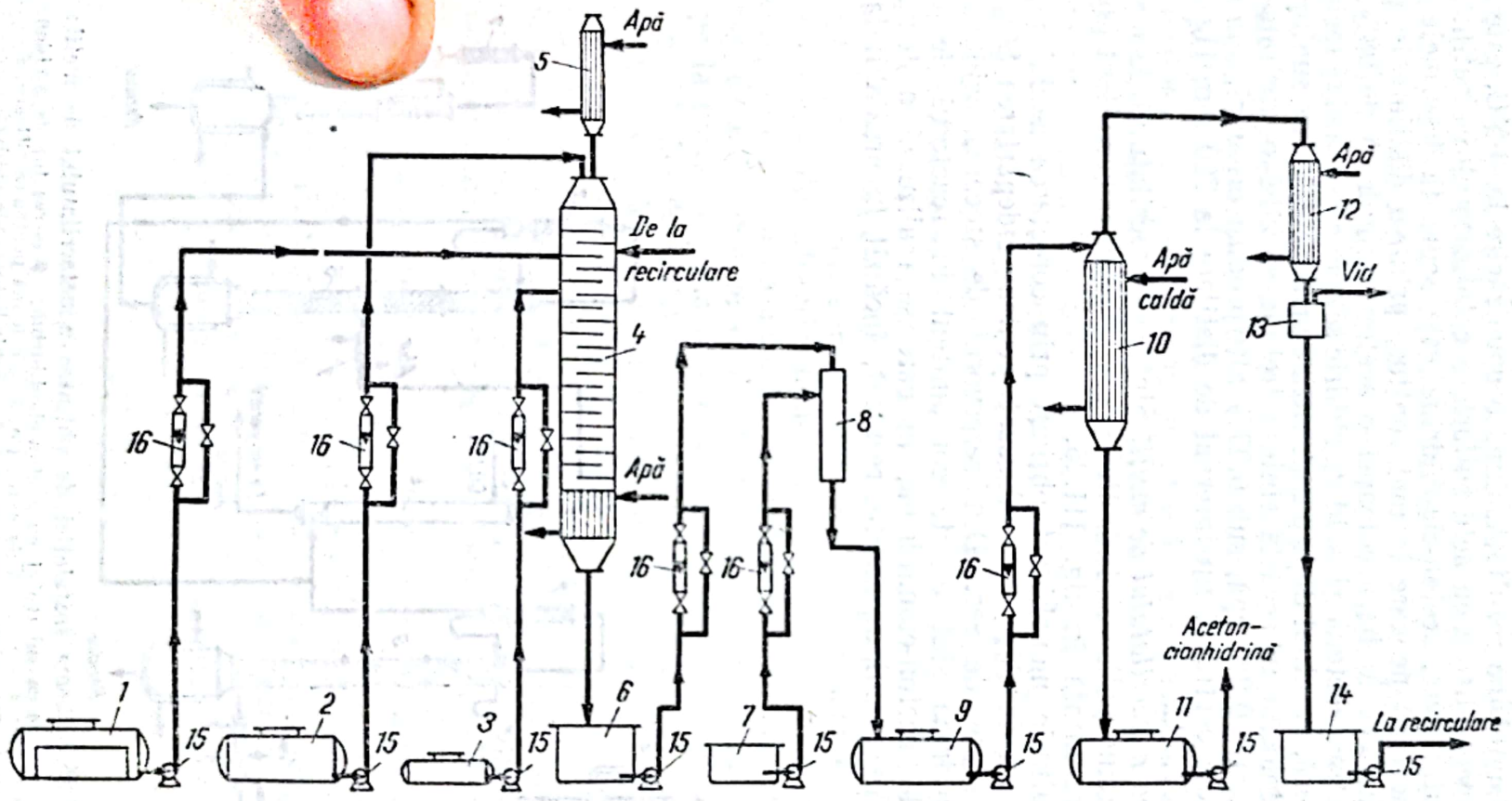


Fig. III.24. Schema instalației de obținere a aceton-cianhidrinei:

1 — vas pentru depozitarea acidului cianhidric; *2* — vas pentru depozitarea acetonei; *3* — vas pentru depozitarea soluției de catalizator; *4* — coloană de sinteză; *5,12* — condensatoare; *6* — vas intermediar; *7* — vas pentru depozitarea acidului sulfuric; *8* — coloană de neutralizare; *9* — vas de depozitare intermediar; *10* —evaporator pelicular; *11* — vas pentru depozitarea produsului finit; *13* — vas pentru aplicarea vidului; *14* — vas pentru depozitarea produsului de recirculare; *15* — pompe; *16* — rotametre.

Scanned with OKEN Scanner

Aceton-cianhidrina rezultată, după o nouă răcire la +5°C, este trimisă în coloana de neutralizare cu acid sulfuric a catalizatorului alcalin.

După neutralizare, aceton-cianhidrina este separată de urmele de acid cianhidric şi acetonă pe care le mai conţine, printr-o distilare în peliculă sub vid obţinîndu-se la baza coloanei o aceton-cianhidrină de 98%. Distilatul, care conţine acetonă şi acid cianhidric se condensează şi se recirculă la coloana de sinteză, eventual după o concentrare printr-o distilare suplimentară.

Acetona folosită în această sinteză trebuie să aibă o puritate de minimum 99,8%, sub 0,2% apă, sub 0,05% alţi produşi organici, sub 0,002% aciditate (ca acid acetic) şi un interval de distilare la 760 mm Hg cuprins între 55,8 şi 57,5°C.

Prepararea metacrilatului de metil. Sinteza metacrilatului de metil prin procedeul continuu realizează hidroliza şi esterificarea concomitent [9]. Instalaţia este reprezentată în fig. III.25.

Acidul sulfuric monohidrat obţinut prin corectarea acidului sulfuric de 96% cu oleum de 20% este degazat pentru îndepărtarea SO_2 şi SO_3 liber prin barbotare de aer. Din rezervorul de stocare, acidul sulfuric şi aceton-cianhidrina sînt dozate concomitent în reactorul de obţinere a sulfatului de aceton-cianhidrină, în care se realizează o temperatură de 60—80°C. Amestecul de reacţie rezultat, încălzit în prealabil la 130°C,

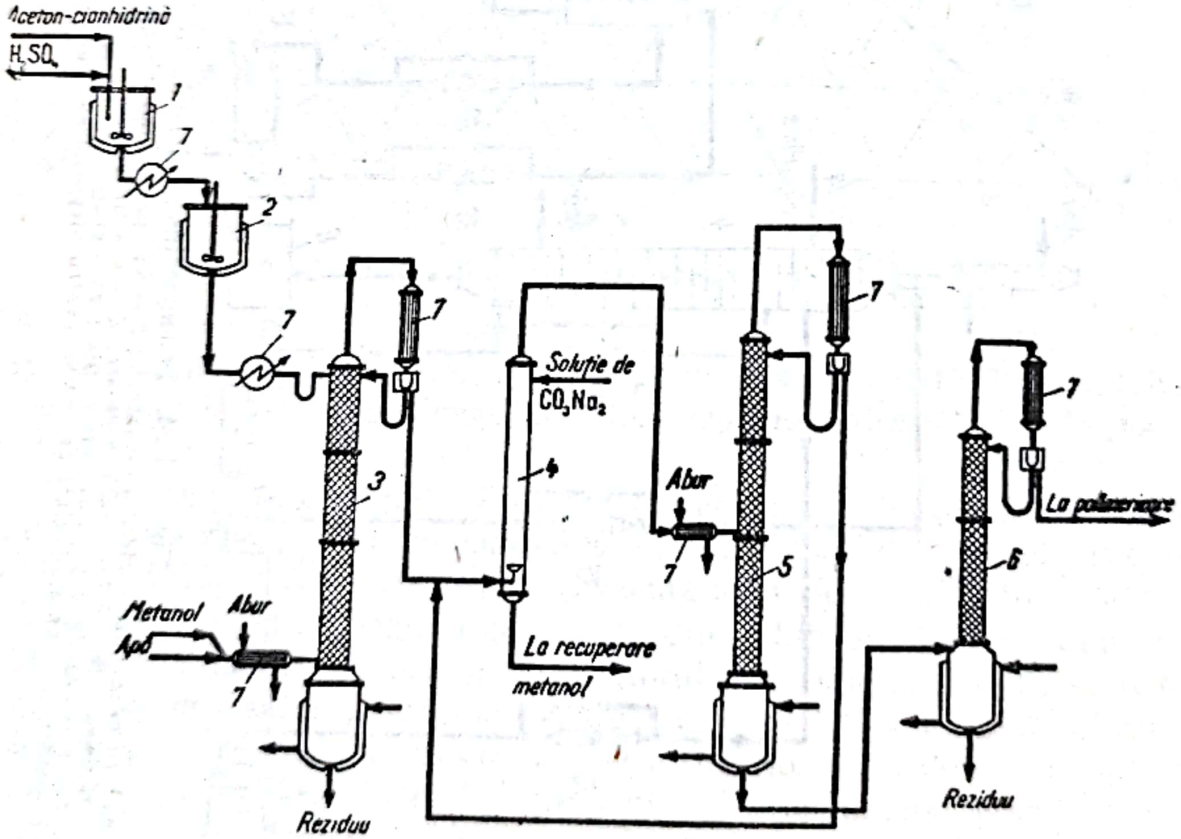


Fig. III.25. Schema instalaţiei de obţinere a metacrilatului de metil:
1 — vas pentru prepararea sulfatului de aceton-cianhidrină; *2* — reactor de amidon; *3* — coloană de esterificare; *4* — coloană de extracţie; *5* — coloană pentru rectificare; *6* — coloană de antrenare cu vapori de apă; *7* — schimbătoare de căldură.

este transferat în vasul pentru deshidratarea aceton-cianhidrinei, în care are loc şi hidroliza nitrilului nesaturat la amidă metacrilică cu ajutorul apei rezultate. Amestecul de amidă şi acid sulfuric, cu o consistenţă mare, intră printr-o conductă încălzită la partea superioară a coloanei de esterificare.

Metanolul folosit în reacţia de esterificare trebuie să aibă o puritate de minimum 99,8% ,sub 0,01% alte materii organice, sub 0,03% aciditate (ca acid acetic) şi să distile la 64,5 $\pm$ 0,5°C.

Amestecul de apă-metanol necesar reacţiei de hidroliză şi de esterificare este măsurat printr-un rotametru, evaporat şi introdus sub formă de vapori la partea inferioară a coloanei de esterificare. Vaporii de apă şi de metanol întîlnesc în contracurent amestecul care conţine metacrilamidă avînd loc reacţia de hidroliză şi esterificare.

Esterul format în zona de reacţie părăseşte coloana pe la partea superioară la temperatura de 80—95°C, în stare de vapori, după care se condensează. Prin condensare fracţionată, esterul care se formează ca produs secundar prin deshidratarea alcoolului este îndepărtat din amestec.

Amoniacul pus în libertate în timpul desfăşurării reacţiei de esterificare trece în sulfat de amoniu, care rămîne în soluţie, în excesul de acid. Soluţia sulfurică, care conţine 30% sulfat acid de amoniu şi 40% acid sulfuric este evacuată pe la baza coloanei de esterificare şi prelucrată ca îngrăşămînt.

Esterul brut care mai conţine apă, metanol şi acid metacrilic intră continuu în coloana de extracţie, unde prin tratare cu o soluţie de carbonat de sodiu se separă o fază apoasă conţinînd metanol şi acid metacrilic, care sub formă de sare de sodiu devine solubil în apă. Faza organică care conţine esterul iese pe la partea superioară a coloanei şi intră, împreună cu produsul recuperat, în coloana de rectificare. Faza apoasă provenită din coloana de extracţie trece la o coloană de antrenare cu vapori de apă, recuperîndu-se metanol şi o parte din metacrilat de metil.

Coloana pentru rectificarea metacrilatului de metil are rolul de a îndepărta apa şi alcoolul din amestec sub formă de azeotropi care se formează cu metacrilatul de metil. Ambii azeotropi se îndepărtează simultan pe la partea superioară a coloanei de rectificare, se condensează şi se recirculă la extracţie.

Produsul care părăseşte coloana de rectificare pe la partea inferioară şi conţine metacrilat de metil şi produse cu temperatură de fierbere înaltă se supune unei rectificări finale sub un vid de 155 mm Hg, pentru obţinerea metacrilatului de metil, ca produs de vîrf, cu o puritate de minimum 98%. Reziduul de bază, care conţine încă monomer, este trecut într-o coloană de recuperare a acestuia, prin antrenare cu vapori.

Pentru prevenirea polimerizării se adaugă inhibitori în diferite puncte ale instalaţiei.

* * *

Metacrilaţii superiori se pot obţine în aceeaşi instalaţie, printr-un procedeu discontinuu, care constă în deshidratarea cu pentoxid de fosfor a esterului hidroxi-izobutiric obţinut din aceton-cianhidrină şi un alcool gras.

Scanned with OKEN Scanner

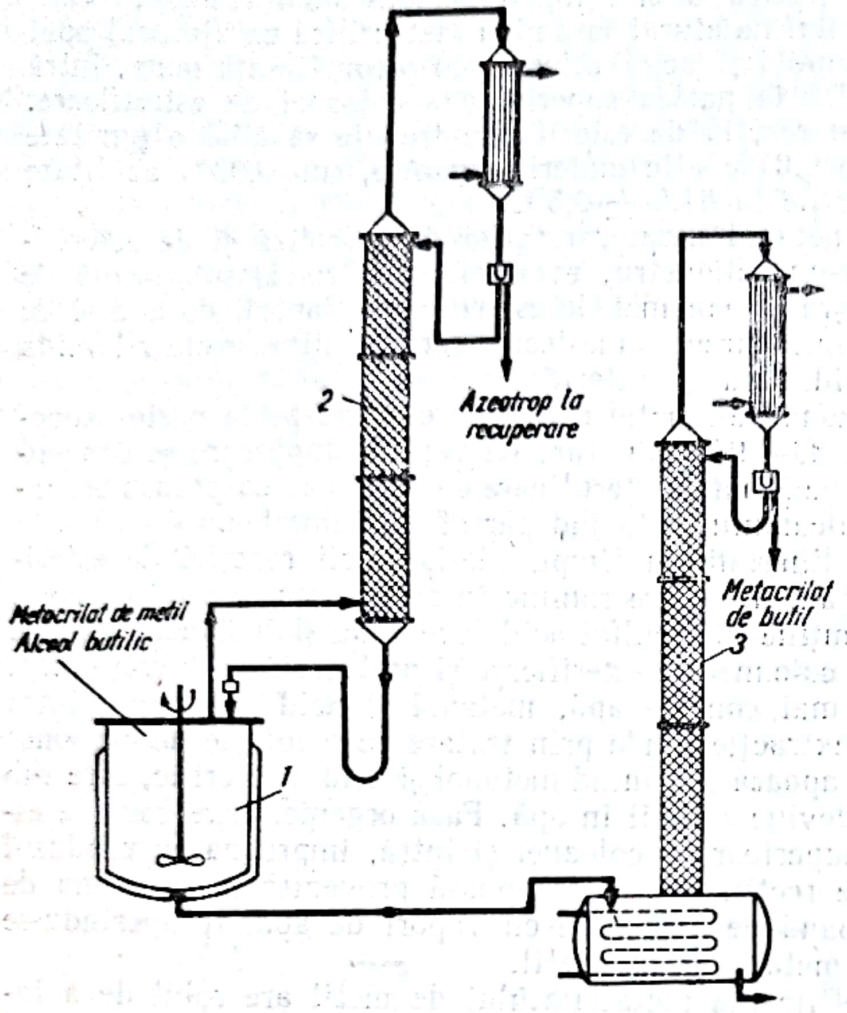


Fig. III.26. Schema instalației pentru obținerea metacrilatului de butil:

1 — reactor; *2* — coloană pentru separarea azeotropului metacrilat de metil-metanol; *3* — coloană pentru separarea metacrilatului de butil.

Metacrilații superiori pot fi de asemenea preparați și printr-un procedeu de transesterificare. Instalația folosită este reprezentată în fig. III.26. Astfel, în cazul obținerii metacrilatului de butil se introduce în reactor butanol, cu exces de metacrilat de metil și acid sulfuric drept catalizator (0,8% greutate), se încălzește pînă la temperatura la care începe să distile azeotropul metacrilat de metil-metanol. Pe măsură ce cantitatea de metacrilat de butil crește, temperatura se ridică treptat pînă la 105—110°C. După eliminarea metanolului rezultat din transesterificare, conținutul reactorului este supus distilării în vid de 20 mm Hg separîndu-se metacrilat de butil cu puritate de 96% [9].

Stabilizarea. Aceton-cianhidrina se stabilizează cu cantități mici de acid sulfuric; fără stabilizator, în mediu alcalin se disociază în acetonă și acid cianhidric; din această cauză la distilarea aceton-cianhidrinei la presiune normală, se impune corectarea *p*H-ului.

Metacrilatul de metil se stabilizează în mod normal pentru a se evita pericolul polimerizării în timpul transportului sau al depozitării. Chiar stabilizat, trebuie luate unele măsuri, evitîndu-se depășirea temperaturii de +10°C la o durată mai mare de stocare. La depozitări pentru durate mai scurte nu trebuie depășită temperatura de +20°C și de aceea trebuie evitată expunerea directă la radiațiile solare.

Inhibitorul se elimină înainte de polimerizare prin distilare sau spălare cu soluție NaOH de 5%; se spală o dată cu o treime din volumul metacrilatului, după care se spală cu apă pentru îndepărtarea alcaliilor. Uscarea

se poate realiza cu clorură de calciu. După dezinhibare, metacrilatul trebuie folosit imediat sau depozitat la temperatură joasă.

Pentru depozitare se recomandă rezervoare construite din oţel inoxidabil şi aluminiu.

Purificarea avansată a metacrilatului de metil [11]. Metacrilatul de metil stabilizat cu hidrochinonă se purifică de impurităţi (inclusiv de stabilizator, de peroxizii monomerului şi de produsele rezultate prin degradarea acestora) prin spălare în curent de azot cu o soluţie alcalină de 25%, pînă la dispariţia coloraţiei, după care soluţia alcalină se înlătură prin spălare cu cantităţi mari de apă bidistilată. Monomerul spălat se usucă pe oxid de calciu.

Prin distilarea ulterioară la presiune joasă în curent de azot se elimină din metacrilatul de metil cantităţi importante de combinaţii peroxidice însă nu se îndepărtează combinaţiile carbonilice. Metacrilatul de metil din care s-a îndepărtat stabilizatorul se refluxează la fierbere timp de 10—12 h în prezenţa acidului sulfuric, după care se adaugă hidroxid de potasiu ((pulbere); precipitatul format se înlătură prin filtrare iar faza lichidă se distilă la o presiune de 90 mm Hg.

Fracţiunea medie se foloseşte mai departe pentru purificare. Se repetă operaţia de 2—3 ori, pînă la îndepărtarea totală a combinaţiilor carbonilice, care se determină colorimetric sub formă de 2,4-dinitro-fenil-hidrazone. Fracţiunea medie se redistilă sub curent de azot lipsit de oxigen.

Metacrilatul de metil purificat nu conţine stabilizatori şi are un conţinut în peroxizi de maximum $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Toxicitatea. Aceton-cianhidrina este un produs toxic, din cauza punerii în libertate a acidului cianhidric în vivo. Produsul lichid se absoarbe uşor prin piele şi doza letală medie LD_{50} este de 0,08—0,15 cm^3/kg. Orice contact cu pielea trebuie evitat; eventualele atingeri trebuie spălate cu mari cantităţi de apă.

Aceton-cianhidrina se manipulează în spaţii ventilate.

În caz de intoxicare se aplică aceleaşi prescripţii ca şi pentru acid cianhidric.

Deşi are o temperatură de inflamabilitate relativ înaltă, trebuie să se aibă în vedere că în unele cazuri (de exemplu în mediu alcalin) se poate forma acetonă şi în consecinţă se iau măsurile impuse de acest dizolvant.

Acţiunea fiziologică a metacrilatului de metil este aceea a oricărui ester cu caracter de dizolvant. În doze mari are efect narcotic, care dispare la readucerea accidentatului în aer liber. Lichidul este iritant pentru piele. Limita maximă de concentraţie admisă în aer este de 500 p.p.m. Se pare că nu are efect cumulativ. Măsurile care se iau sînt în general cele aplicate la lucrul cu dizolvanţi inflamabili. Se recomandă un schimb de aer la 2—3 min.

Condiţiile de calitate. Specificaţiile de calitate ale aceton-cianhidrinei şi ale metacrilatului de metil sînt date în tabela III.18.

Compoziţia unor esteri metacrilici superiori este dată în tabela III.19.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III.18

Condițiile de calitate pentru aceton-cianhidrină și metacrilat de metil

Condițiile	Aceton-cianhidrină	Metacrilat de metil
Conținutul în aceton-cianhidrină, % greut.	97—98,5	—
Conținutul în metacrilat de metil, % greut.	—	96,5—99,5
Conținutul în acid cianhidric liber, % greut.	0,05—0,15	—
Aciditatea, % greut.	0,10	0,003—0,05
Conținutul în apă, % greut.	0,35	0,03
Conținutul în metanol, % greut.	—	0,02
Conținutul în hidrochinonă (stabilizator), % greut.	—	0,01
Culoarea APHA	—	10
Intervalul de distilare, °C		
— inițial	—	99,9
— 5—95%	—	100,4—100,9
— final	—	101,2
Temperatura de congelare, °C	—	—48,0...—48,2
Conținutul în acetonă, % greut.	0,35	—
Densitatea d_4^{20}	0,930—0,931	—
Indicele de refracție n_D^{20}	—	1,4118

Tabela III. 19

Compozițiile unor esteri metacrilici

Esterul	Compoziția alcoolului
Metacrilat de hexil	Alcool *n*-hexilic cu maximum 5% alcool 2-etil-butilic
Metacrilat de decil-octil	41% alcool decilic, 55% alcool octilic, 4% alcool hexilic
Metacrilat de lauril	2% alcool decilic, 68% alcool lauric, 28% alcool miristic, 2% alcool cetilic
Metacrilat de stearil	4% alcool miristic, 34% alcool cetilic, 62% alcool stearic

d. Indici tehnico-economici

Consumurile specifice pentru 1 t aceton-cianhidrină sînt:

acid cianhidric	0,318 t
acetonă	0,695 t

Consumurile specifice pentru 1 t metacrilat de metil sînt:

aceton-cianhidrină	1,03—1,1 t
acid sulfuric monohidrat	2,00—2,08 t
metanol	0,46—0,60 t

Din fabricaţie mai rezultă un acid rezidual cu compoziţia aproximativă:

acid sulfuric	45%
sulfat de amoniu	30%

în cantitate de 2,5 t/t metacrilat de metil.

e. Constante fizice

Constantele fizice ale acidului metacrilic, ale metacrilatului de metil şi ale esterilor metacrilici superiori sînt date în tabelele III.20 — III.25. [12].

Tabela III.20

Constantele fizice ale acidului metacrilic

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	86,0
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	160,5
Temperatura topire, °C	16
Densitatea d_4^{22}	1,0153
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4310
Căldura de combustie, kcal/mol	329

Tabela III.21

Constantele fizice ale metacrilatului de metil

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	100,11
Densitatea: d_4^{20}	0,9431
d_4^{5}	0,9374
Temperatura de topire, °C	48
Indicele de refracţie, n_D^{25}	1,4118
Viscozitatea la 25°C, cSt	0,569—0,570
Căldura specifică (20—30°C), kcal/kg	0,45 (0,49)
Căldura de polimerizare, kcal/mol	13
Căldura latentă de vaporizare, kcal/kg	
— la 61°C	88
— la 100,5°C	77
Limite de explozie în aer, % vol.	min. 2,12 max. 12,50
Temperatura de inflamabilitate, °C	11

Tabela III.22

Presiunile de vapori ale metacrilatului de metil

t, °C	mm Hg	t, °C	mm Hg
— 20	2,0	40	81,0
— 10	4,3	50	125
0	8,5	60	190
1	10,0	70	279
10	16,0	80	397
20	29,0	90	547
30	50,0	100,6	760

Tabela III.23

Solubilităţi reciproce apă-metacrilat de metil

Temperatura °C	Solubilitatea, g/100 g	
	Metacrilat de metil în apă	Apă în metacrilat de metil
0	1,85 ± 0,06	0,85 ± 0,01
10	1,72 ± 0,06	0,99 ± 0,01
20	1,59 ± 0,06	1,15 ± 0,02
30	1,50 ± 0 06	1,34 ± 0,03
40	1,43 ± 0,06	1,56 ± 0,05
50	1,43 ± 0,08	1,80 ± 0,07
60	1,49 ± 0,10	2,07 ± 0,08
70	1,60 ± 0,12	2,38 ± 0,11
80	1,80 ± 0,12	2,74 ± 0,14

Tabela III.24

Azeotropi ai metacrilatului de metil

Caracteristici	Presiunile, mm Hg	
	760	200
Cu apă:		
Temperatura de fierbere, °C	83	49
Conţinutul în apă, %	14	11,6
Cu metanol:		
Temperatura de fierbere, °C	64,2	34,5
Conţinutul în alcool, %	84,5	82

Tabela III.25

Specificaţii şi caracteristici pentru metacrilaţi superiori (tehnici)

Proprietăţi	Metacrilat de etil	Metacrilat de butil	Metacrilat de hexil	Metacrilat de decil-octil	Metacrilat de lauril	Metacrilat de stearil
Puritatea:						
la bromurare [1])	98,0%	95,0%	99,0%	100%	103%	103%
la saponificare	—	—	98,0%	98%	95%	95%
Intervalul de fierbere la 760 mm Hg, °C						
— început	115	160	180	177	265	275
— 5—95%	117,5	162,3	198–240	221–303	285–348	325–363
— final	119,8	198	260	305	349	367
Indicele de refracţie n_D^{25}	1,4115	1,4215	1,429	1,437	1,443	1,450
Greutatea specifică la 25°C, gf/cm³	0,911	0,895	0,885	0,870	0,886	0,860
Aciditatea (acid metacrilic), %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Apă (K. Fischer), %	0,20	0,40	0,20	0,20	0,20	0,20
Culoarea APHA	20	30	50	125	125	175
Cleveland (deschis)	95	150	180	230	270	—
Căldura specifică, cal/g·grd	0,48	0,37	0,47	—	0,45	—
Căldura latentă de vaporizare, kcal/mol	7,9±0,4		0,3±0,4		8,6±0,4	
Căldura de sublimare, kcal/mol	—		—		14,5	
Volumul specific [11]	—		—		(25°C)	1,0667

[1]) Bromurarea dă valori corecte numai pentru metacrilaţi de etil şi butil, ceilalţi avînd conţinut mare în olefine.

Presiunea de vapori a acidului metacrilic este reprezentată în fig. III.27.

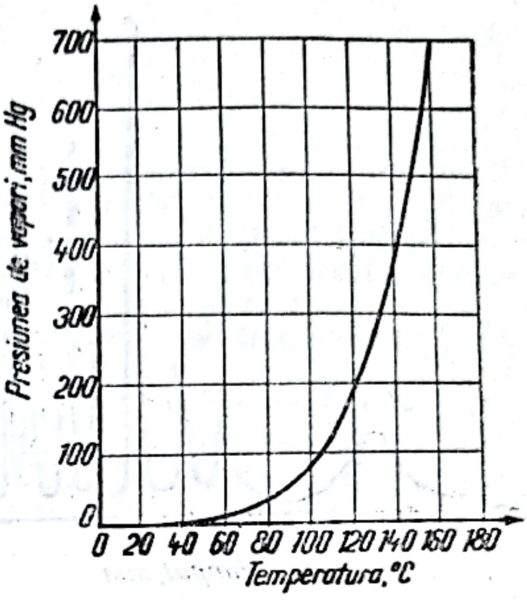


Fig. III.27. Variaţia presiunii de vapori a acidului metacrilic în funcţie de temperatură.

f. Metode de analiză

Metodele de analiză pentru acidul metacrilic şi esterii săi sînt analoge metodelor descrise la acidul acrilic şi esterii acrilici.

Specific pentru determinarea purităţii metacrilatului de metil este folosirea crioscopiei cu înregistrarea potenţiometrică a temperaturilor [11]; curbele de cristalizare a metacrilatului de metil sînt date în fig. III.28.

Combinaţiile peroxidice se determină iodometric în soluţie de acid acetic glacial, în prealabil purificat prin fierbere dublă cu $K_2Cr_2O_7$ şi distilat; iodul pus în libertate se titrează potenţiometric cu soluţie de $Na_2S_2O_3$ după menţinere timp de 24 h în atmosferă de azot. Măsurările spectrofotometrice în aceste condiţii nu au indicat legarea iodului în concentraţie de 10^{-5} mol/l la dublele legături ale metacrilatului de metil.

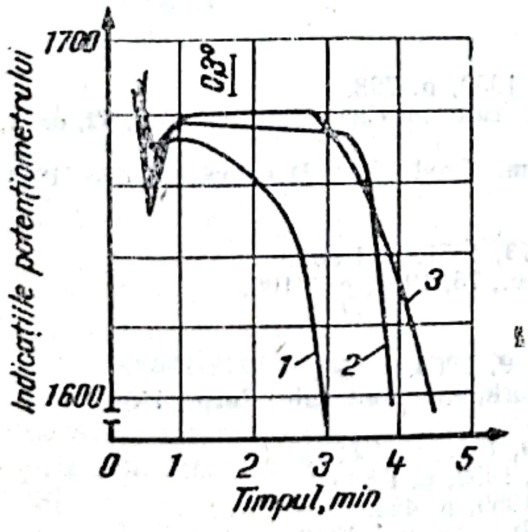


Fig. III.28. Curbele de cristalizare a metacrilatului de metil:
1 — materia primă; *2* — după o purificare incompletă; *3* — după o purificare completă: (0,3° reprezintă echivalenţa potenţiometrului).

Pentru analiza cromatografică se folosesc [13] coloane de 3 m, cu diametrul de 6 mm. Impurităţile care se găsesc în concentraţii sub 0,1% se îmbogăţesc în coloane de 2 m cu diametrul de 15 mm. Ca suport se foloseşte Celite de 0,2—0,4 mm, iar ca fază staţionară, amestecul 2,5 : 1 de polietilen-glicol şi hidroxi-dipropionitril în cantitate de 20%. Cromatograme tipice sînt date în fig. III.29.

Prin cromatografie de gaz se pun în evidenţă în metacrilat de metil 13 impurităţi [14]. După piroliză, prin aceeaşi metodă se pot identifica componenţii polimerilor [15,16].

Amestecurile de acid metacrilic-metacrilat de metil-metacrilamidă se pot doza polarografic [17] sau prin titrarea probei distilate, după hidroliza amidei; titrarea se efectuează în prezenţa for-

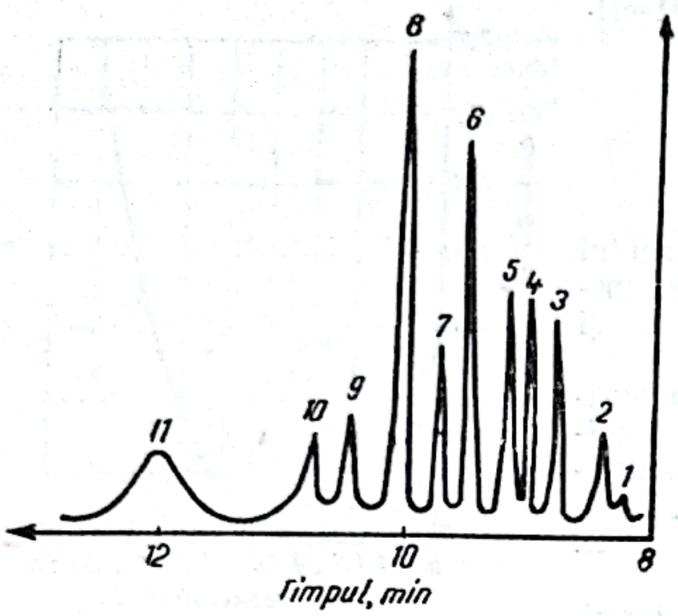


Fig. III.29. Cromatograma tipică de metacrilat de metil (fază fixă polietilen-glicol: hidroxi-propionitril 2,5: 1): *1* — oxigen; *2* — dimetil-eter; *3, 4, 5* — acetonă; *6* — metanol; *7* — alcool etilic; *8* — metacrilat de metil; *9* — metacrilat de etil; *10* — alcool *n*-propilic; *11* — apă.

maldehidei pentru eliminarea efectului acidului cianhidric din aceton-cianhidrină [18, 19]. Distilarea se conduce în prezenţă de tartrat şi inhibitor, ar dozarea în distilat, bromometric.

În polimeri, monomerii acrilici se dozează polarografic [20, 21]; pentru dozarea în atmosferă, se propun metode fotometrice [22].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Eng. News, **42**, nr. 4, 1964, p. 21.
2. Brev. franc. 1366580/1963.
3. *Church, I. M., Lynn, L.* Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 768.
4. *Kunichika, S., Sakakibara, Y.* Bull. of the Institute for Chemical Research, **42**, nr. 4, iulie, 1964, p. 270.
5. *Mc Daniel, E. L., Young, H.S.* Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **2**, dec., 1963, p. 287.
6. Brev. italian 676 990/1962.
7. *Ungnade, H. E., Ortega, R.* Brit. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1 564.
8. *Svirbely, W. I., Roth, I. F.* J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3 106.
9. *Goidea, D.* Rev. Chimie, **15**, 1964, p. 505.
10. *Ambros, D.* Chem. průmysl, **6**, 1956, p. 204.
11. *Solepin, I. V., Dugacev, C. M.* Plast, masî, nr. 9, 1963, p. 50.
12. *Riddle, E. H.* Monomeric Acrylic Esters, New York, Reinhold Publ. Corp., 1954.
13. *Kasek, B.* Chem. průmysl, **15**, 1965, p. 160.
14. *Leghissa, G., Carazello, G.* Ann. Chim. (Ital.), **49**, 1960, p. 1 621.
15. *Radell, E. W., Struly, H. C.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 1 890.
16. *Strassburger, I., Brauer G.* Analyt. Chem., **52**, 1960, p. 454.
17. *Kiabov, A. V., Tarankov, O. G.* Trudi. Him. i Him. Techn., 1958, p. 423.
18. *Furasawa, M., Takenchi, I.* J. Chem. Soc. Japan. Ind. Sect., **63**, 1960, p. 1 949.
19. *Furasawa, M., Takenchi, I.* J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sect., **65**, 1962, p. 589.
20. *Geher, I., Vago, G.* Plaste u. Kautschuk, **9**, 1962, p. 529.
21. *Geher, I., Vago, G.* Magyar Kem. Foly, **68**, 1962, p. 181.
22. *Sedviec, C. V.* Coll. Czech, Chem. Com., **25**, 1960, p. 897.

Scanned with OKEN Scanner

3. ACIDUL ITACONIC

a. Generalităţi

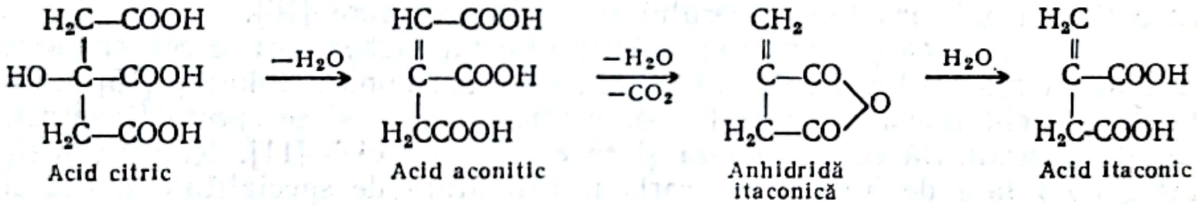
Acidul itaconic (metilen-succinic) se utilizează în special ca agent de reticulare pentru polimerii destinaţi acoperirilor atît ca atare cît şi sub formă de diester; în acelaşi scop se mai folosesc poliesterii acidului itaconic cu glicoli. Recent s-a mai descris utilizarea acidului itaconic drept comonomer pentru ameliorarea capacităţii de vopsire a fibrelor acrilice.

Esterii acidului itaconic cu alcooli superiori se folosesc drept plastifianţi pentru polimeri vinilici.

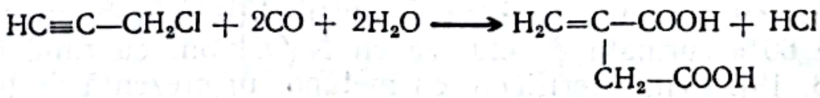
Sinteza acidului itaconic sau prepararea din substanţe naturale ca acid citric nu prezintă interes; perfecţionarea tehnicilor fermentative a permis obţinerea sa în condiţii economice, avînd ca urmare creşterea producţiei sale [1], care rămîne totuşi în valoare absolută foarte redusă.

b. Posibilităţi de obţinere

Acidul itaconic se poate obţine din acid citric, prin intermediul acidului aconitic şi al anhidridei itaconice:



Reacţia clorurii de propargil cu oxid de carbon în prezenţa tetracarbonilului de nichel duce de asemenea la acid itaconic:



Reacţia se execută în mediu de acetonă, la 40°C, introducînd un curent de oxid de carbon. După terminarea reacţiei, se evaporă acetona în curent de azot, iar reziduul se extrage cu eter; se obţine acid itaconic cu un randament de circa 20% [2]. Folosirea de acetonitril îmbunătăţeşte randamentele [3].

Principala cale de obţinere a acidului itaconic este cea fermentativă.

Metodă preparativă de laborator. Se topesc 200 g acid citric monohidrat şi apoi se încălzesc rapid (10—12 min) distilînd la 175—190°C un amestec de anhidridă itaconică şi apă; randamentul în anhidridă itaconică este de 37—47%; refluxarea anhidridei timp de o oră cu de 2,5 ori cantitatea (în gre-

utate) de apă, urmată de răcire la 5°C, duce la cristalizarea, cu randament de 25—35% a acidului itaconic [4]. La distilare mai rapidă, 4—6 min, urmată de hidroliză imediată, se pot obține randamente globale de 26—27%.

c. Tehnologie

Fabricarea acidului itaconic se bazează pe fermentația hidraților de carbon cu ciuperca *Aspergillus itaconicus* [5] sau *Aspergillus terreus* [6, 7] transformați în acid *cis*-aconitic care se decarboxilează [8].

Drept medii nutritive se folosesc soluții de 10—15% hidrați de carbon ca de exemplu glucoză, zaharoză [9], zahăr invertit, lemn zaharificat [10], cartofi sterilizați [11].

Înlocuirea a 15—25% din hidrați de carbon cu melasă de sfeclă de zahăr sau de trestie de zahăr [12, 13] reduce timpul de fermentație și mărește randamentul în acid itaconic. Soluției nutritive i se adaugă substanțe cu azot (semicarbazidă, *p*-amino-fenol [14]), extract de porumb, substanțe minerale ca fosfați, săruri de calciu, urme de metale ca zinc, cupru (3. p.p.m.), sulfați [9] iar *p*H-ul se corectează la 3,4—5 [15]. După însămînțare cu suşa respectivă de ciupercă, soluția se termostatează timp de 80—120 h la 32—34°C în camere de fermentație, sub introducerea de aer, pînă la 1,5 vol/vol soluție·h, sterilizat și umezit. Se folosesc tehnici de fermentație aerobă în profunzime, cu agitare prin barbotare a aerului sau prin scuturare [16].

La terminarea fermentației, soluția se centrifughează și se concentrează în vid la circa 1/10 din volumul inițial, eventual după decolorare [15]. Cristalele de acid itaconic separate se centrifughează și se spală. Eventual, soluția concentrată se acidulează și se extrage cu eter [11]. Randamentele ating 60% față de hidrații de carbon. Literatura de specialitate indică și atingerea unor randamente de pînă la 90%.

Se mai descrie separarea acidului itaconic din soluție prin extracție cu fosfat de butil [17]. Pentru purificarea soluției de metale, amino-acizi, impurități colorate, se recomandă tratarea cu schimbători de ioni [16], eventual mai întîi cu cationiți apoi cu anioniți obținîndu-se un randament la adsorbție de 60%, urmată de eluarea cu NaOH 3n, cu randament practic de 100% [18, 19]. Prin esterificare cu metanol în prezență de hidrochinonă, distilarea esterului la 120°C și 20 mm Hg și saponificare [20] se obține un produs pur.

Acidul itaconic prezintă o toxicitate mică și este puțin iritant.

d. Constante fizice

Acidul itaconic se prezintă sub formă de cristale albe, sublimînd în vid și topindu-se cu descompunere. Principalele sale constante fizice sînt date în tabela III.26. Acidul itaconic este ușor solubil în apă și în alcool și greu solubil în cloroform, benzen, eter.

Tabela III.26

Constantele fizice ale acidului itaconic

Constanta		Valoarea
Masa moleculară		130,10
Temperatura de topire, °C		167,5 (cu descompunere)
Densitatea		1,63
Solubilitatea în apă, g/100 g:		
	la 20°C	8,3
	la 50°C	29,2
	la 60°C	45,9
	la 70°C	72,6
Constanta la disociere la 25°C		
	treapta I	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	treapta II	$2,2 \cdot 10^{-6}$

e. Metode de analiză

Pe lîngă măsurătorile uzuale (cifră de aciditate, grad de nesaturare) principala metodă de dozare a acidului itaconic o constituie cromatografia pe hîrtie [21—25] sau în strat subţire [26]. Reacţia de identificare (colorare în galben cu piridină-anhidridă acetică) [27] este folosită şi pentru dozarea spectrofotometrică la 385 mμ [28]. De asemenea spectrofotometric-dar la 200 mμ, se poate doza acidul itaconic după reacţia cu izoniazidă (hidrazida acidului izonicotinic) [29]. Se mai indică drept metode de dozare polarografia [30], precum şi electroforeza pe hîrtie [31].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Eng. News, **16**, aug., 1965, p. 19.
2. Brev. amer. 3 025 320/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 9668 *b*.
3. Brev. belgian 616 277/1961; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 8442 *h*.
4. *Shriner, R. L., Ford, S. G., Roll, L. J.* Organic Synth. Coll Vol. II, New York, John Wiley, 1955.
5. Brev. japonez 1100/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 15647.
6. Brev. amer. 2 385 283/1945.
7. Brev. amer. 2 462 981/1949.
8. *Bentley R., Thiessen, C. P.* J. Biol. Chem., **226**, 1957, p. 673.
9. Brev. amer. 3 078 217/1963; Chem. Abstr., **53**, 1963, p. 19363 *a*.
10. Brev. japonez 19 744/1961; Chem. Abstr., **53**, 1963, p. 10351 *d*.
11. Brev. japonez 2 247/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 3595 *a*;.
12. Brev. japonez 9 394/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 14076 *g*.
13. Brev. amer. 3 044 941/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 116761.
14. *Galanti, M.* Arch. Inter. Physiol. Biochim., **67**, 1959, p. 112; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 2677 *b*.
15. *Garcia, R. P., Garrido, J. M.* Rev. Cienc. Apl., (Madrid), **16**, 1962, p. 185; Chem. Abstr., **57**, 1962, p 6445 *h*.
16. Brev. japonez 742/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 18878 *c*.

17. Brev. franc. 1 300 250/1962; Chem; Abstr., **57**, 1962, p. 15620 *a*.
18. Brev. franc. 1 290 212/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 12292 *g*.
19. *Tsao, J., Huang, T. C., Wang, C. P., Lin, K.* J. Chin. Chem. Soc., **11**, 1961, p. 143; J. Appl. Chem., **15**, 1965, p. 153.
20. Brev. italian 601 905/1960; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 13626 *a*.
21. *Vitali, T., Costa Finzi, A. M.* Ateneo parmense, **27**, 1956, p. 472; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 14465 *g*.
22. *Sanda, V., Procharka, Z.* Chem Listy, **52**, 1958, p. 1546.
23. *Carles, J., Schneider, A., Lacoste, A.* Bull. Soc. Chem. Biol., **40**, 1958, p. 221.
24. *Hartley, R. D., Lamson, G. J.* J. Chromatogr., **7**, 1962, p. 69.
25. *Kinzel, H.* J. Chromatogr., **7**, 1962, p. 493.
26. *Knappe, E., Peteri, D.* Z. analyt. Chem., **190**, 1962, p. 380.
27. *Godin, P.* Chem. and. Ind., **1954**, p. 1424.
28. *Hartford, C. G.* Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 426.
29. *Neuzil, E., Leduc, Y.* Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **100**, 1961, p. 159; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 8682 *b*.
30. *Markman, A. L., Zinkova, E. V.* Dokl. Akad. Nauk, Uzbec S.S.R., **7**, 1953, p. 26.
31. *Gross, D.* Chem. and Ind., **1959**, p. 1219.

4. ACETATUL DE VINIL

a. Generalităţi

Homopolimerul acetatului de vinil se utilizează numai sub formă de emulsii şi soluţii. Din el se prepară şi alcoolul polivinilic folosit în mare parte ca fibră, precum şi acetali (în special formal şi butiral), adezivi şi electroizolanţi. Copolimeri cu clorură de vinil se utilizează ca material plastic care poate fi extras, injectat, calandrat. Alţi copolimeri, în special cu esterii acrilici se utilizează în industria de adezivi şi produse peliculogene. Utilizările acetatului de vinil ca intermediar în sinteze chimice sînt foarte restrînse (fabricarea sulfatiazolului).

Dezvoltarea producţiei, mai accentuată în ultimii 30 de ani, este dată în tabela III.27.

Unica materie primă de bază pentru obţinerea acetatului de vinil a fost pînă de curînd acetilena din care rezultă acidul acetic, intermediar

Tabela III.27

Dezvoltarea producţiei de acetat de vinil, $10^3 \cdot t$

Ţara producătoare	1955	1956	1959	1960	1961	1962	1963	1965
S.U.A.	—	—	—	113	124	—	160	210
Japonia	17,7	28,6	54,5	—	108	125	—	—
Canada	15,7	—	—	—	—	—	—	—
Franţa	—	7,5	—	—	—	—	—	—
Anglia	—	—	—	—	—	—	22	27

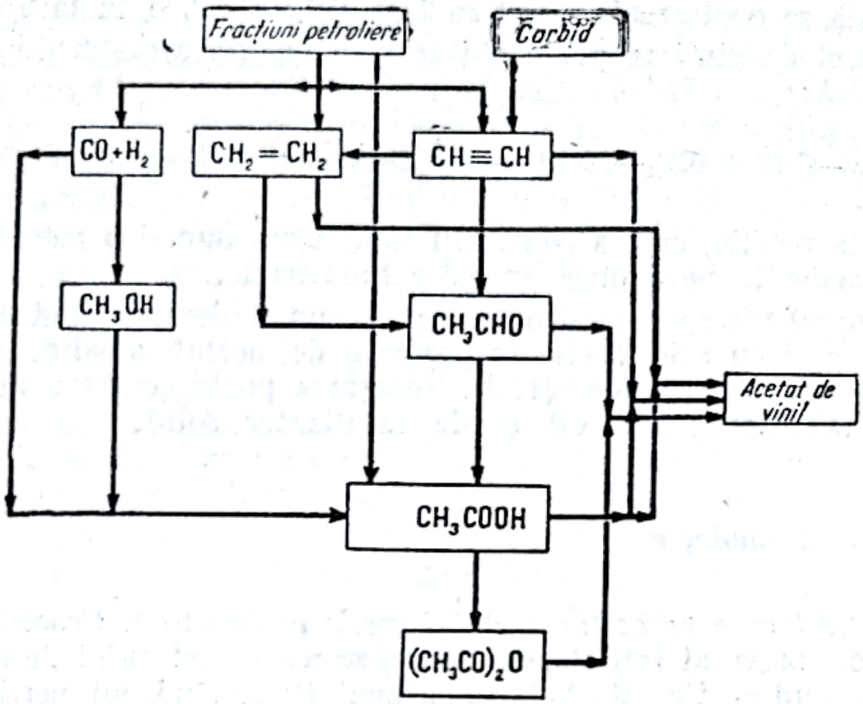


Fig. III.30. Schema căilor de obţinere a acetatului de vinil.

în sinteza acetatului de vinil. De asemenea, acetat de vinil se obţine din acetaldehidă şi anhidridă acetică. Recent a căpătat dezvoltare tehnică şi importanţă, procedeul pornind de la etilenă, prin a cărei oxidare cu săruri de paladiu rezultă acetaldehidă. Aceasta, supusă în continuare oxidării, trece în acid acetic, care reacţionează cu acetilena şi formează acetatul de vinil. Sinteza acestuia este posibilă însă şi integral din etilenă. Principalele căi practicate în tehnică pentru fabricarea acetatului de vinil sînt reprezentate în fig. III.30.

b. Posibilităţi de obţinere

Principala cale de obţinere a acetatului de vinil constă în adiţia acidului acetic la acetilenă:

$$H_3C—COOH + HC{\equiv}CH \longrightarrow H_3C—COCCH{=}CH_2$$

Ca produs secundar se obţine diacetatul de etiliden, format fie direct din acid acetic şi acetilenă:

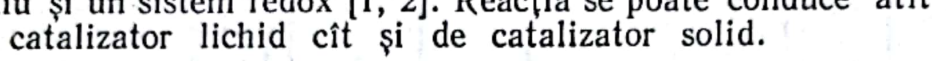
$$2H_3C—COOH + HC{\equiv}CH \longrightarrow (CH_3—COO)_2CH—CH_3,$$

fie prin adiţia unui mol de acid la acetatul de vinil:

$$H_3C—COCCH{=}CH_2 + CH_3—COOH \longrightarrow (CH_3—COO)_2CH—CH_3.$$

Reacţia se poate realiza atît în fază lichidă cît şi în fază de vapori.

Acetatul de vinil se poate obţine prin reacţia acetaldehidei cu anhidrida acetică:



$$H_3C—CHO + (CH_3—CO)_2O \longrightarrow H_3C—COOCH=CH_2 + H_3C—COOH.$$

Această reacţie, care a constituit mult timp numai o metodă de laborator, stă acum la baza unor procedee industriale.

Un procedeu recent, pentru care nu se cunosc detalii tehnice, constă în tratarea etilenei cu acid acetic în prezenţă de acetat alcalin, de clorură ze paladiu şi un sistem redox [1, 2]. Reacţia se poate conduce atît în predenţă de catalizator lichid cît şi de catalizator solid.

c. Tehnologie

Procedee bazate pe adiţia acidului acetic la acetilenă. Procedeul în fază lichidă a fost brevetat iniţial pentru prepararea diacetatului de etiliden din acetilenă şi acid acetic [3]. Abia după anul 1920, cînd polimerii acetatului de vinil au început să fie utilizaţi în industrie, s-a modificat procedeul, astfel încît acetatul de vinil, care apărea ca produs secundar să se obţină ca produs principal [4].

Reacţia se realizează prin barbotarea unui exces de acetilenă în acid acetic la 72—80°C, în prezenţa unui catalizator pe bază de mercur. Acetatul de vinil este antrenat de acetilenă, de care se separă prin condensare şi se purifică prin distilare; acetilena nereacţionată se recirculă [5, 6].

Catalizatorul constă de obicei din sulfat sau fosfat mercuric, preparaţi prin dizolvarea oxidului mercuric în acid acetic fierbinte şi tratare cu acid sulfuric sau fosforic [7, 8]. Prin folosirea catalizatorului pe bază de acid fosforic se obţin randamente de 95% faţă de acid acetic, la temperatura de 78°C. Sarea mercurică a acidului acetil-sulfuric, dă rezultate optime la 50°C [9]. Pentru mărirea selectivităţii catalizatorilor la temperaturi mai joase, se recomandă adaosuri de cantităţi mici de fluorură de bor şi complecşi ai acesteia [10—12]. În literatura de specialitate este descrisă prepararea sării mercurice a acidului dihidrofluoboric [13—15]. Aceşti catalizatori pe bază de fluoruri sînt selectivi la temperatura de 34°C [10]. Se mai menţionează obţinerea de randamente mari (85—95%) în acetat de vinil folosind acetatul de zinc drept catalizator [16] şi fluorura de siliciu drept promotor [17].

Unul dintre dezavantajele acestui procedeu constă în faptul că se formează cantităţi însemnate de diacetat de etiliden. Pentru micşorarea cantităţii de produs secundar se foloseşte un exces mare de acetilenă, urmărind ca acetilena recirculată să nu conţină acetat de vinil [10]. Prin tratare cu acizi minerali tari (fosforic, sulfuric) diacetatul de etiliden poate fi transformat în acetat de vinil, acetaldehidă şi anhidridă acetică [4].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru mărirea randamentului se recomandă utilizarea unui exces mic de acid sulfuric sau fosforic, sau adaosuri de dimetil-anilină [18, 19] şi eteri vinilici cu temperatură de fierbere înaltă [11].

Ridicarea temperaturii de reacţie pînă la circa 90°C, favorizează reacţiile secundare ca de exemplu cea de polimerizare [12]. În mediul de reacţie se întroduc inhibitori ca de exemplu oxidul de cacodil, în cantităţi de 0,0001—0,1 mol/l [18, 19].

Din cauza obţinerii unor randamente mici, a acţiunii corosive a mediului, a dificultăţilor de separare procedeul nu s-a dezvoltat la scară industrială.

Procedeul în fază de vapori prezintă mari avantaje faţă de procedeul în fază lichidă: randamente mai mari, 90—95% faţă de acetilenă şi 93—99% faţă de acid acetic, formare de cantităţi mici de diacetat de etiliden (maximum 2%) şi alte produse secundare, coroziune redusă.

Catalizatorul folosit de obicei se obţine prin impregnarea cărbunelui activ cu acetat de zinc 20—50% faţă de cărbune [20—22] sau acetat de cadmiu. Se mai recomandă ca suporţi piatra ponce [23], gelul de silice [24], oxidul de aluminiu activ [25] şi alte substanţe cu suprafaţă specifică mare.

Sărurile metalice utilizate sînt: clorură de zinc [23, 26], care dă cele mai bune rezultate, cloruri sau acetaţi de mercur, de magneziu, de bariu, de cupru de argint [23], fosfat de mercur [27], de argint sau de zinc [28], silicat de zinc sau de cadmiu [29] etc. Pentru mărirea activităţii catalizatorilor de zinc, se recomandă impregnarea lor cu cantităţi mici de BiOJ sau BiJ_3 şi foarte puţin cupru [30]; utilitatea prezenţei acestuia este însă discutabilă din cauza reacţiilor secundare ale acetilenei (de exemplu formare de cupren).

Rolul acetatului de zinc se pare că este cel de cocatalizator faţă de cărbune [31]. Activitatea catalizatorului este proporţională cu suprafaţa specifică şi cu conţinutul în acetat de zinc la puterea a treia [32]. Pe durata regimului staţionar a catalizei, compoziţia catalizatorului corespunde unui oxid — acetat cu formula: (3—47 ZnO) Zn $(OAc)_2$ [33].

Direcţiile de perfecţionare în ce priveşte mărirea vieţii catalizatorului, a randamentului şi conversiei sînt îndreptate spre folosirea cromiţilor metalici [34], a silicaţilor [35, 36] şi a sărurilor de zinc ale acizilor dicarboxilici [37]. Catalizatorii pe bază de siliciu, de alumină sau de silice-alumină s-au dovedit inferiori. Iradierea suportului de cărbune activ cu radiaţii γ [38] măreşte capacitatea de reţinere a acetatului de zinc şi viteza de adsorbţie a acetilenei.

Industrial, catalizatorul se prepară prin îmbibarea cărbunelui activ, neutru şi lipsit de metale, cu o soluţie de acetat de zinc preparată prin dizolvarea oxidului de zinc în acid acetic diluat la 100°C. După îmbibare, catalizatorul se usucă cu aer preîncălzit la 60—100°C; soluţia de acetat de zinc se poate recircula. Catalizatorul se răceşte cu aer.

456—647

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de reacţie este proporţională cu presiunea parţială a acetilenei, şi independentă de presiunea parţială a acidului acetic şi a acetatului de vinil [39—41]; prezenţa acetatului de zinc uniformizează pe suprafaţa cărbunelui adsorbţia activată a acetilenei, eliminînd în parte cauzele creşterii bruşte a temperaturii de reacţie şi scurtării vieţii catalizatorului.

Pentru exprimarea vitezei reacţiei:

$$C_2H_2 + CH_3{-}COOH \longrightarrow H_3C{-}COOCH = CH_2; \quad \Delta H_{298} = -22{,}18 \text{ kcal/mol}$$

s-au propus următoarele ecuaţii cinetice empirice:

$$r = p^{1,65}_{C_2H_2} \cdot p^{0,65}_{CH_3COOH}$$

la 200°C, cu catalizator acetat de zinc pe cărbune activ şi

$$r = k \cdot p_{C_2H_2} \cdot p_{CH_3COOH}$$

la 165—210°C, cu interval larg de concentraţii, cu catalizator acetat de zinc.

Pe acetat de zinc şi pe acetat de cadmiu, viteza de reacţie depinde de presiunea parţială a acetilenei (fig. III.31), şi este independentă de cea a acidului acetic (fig. III.32).

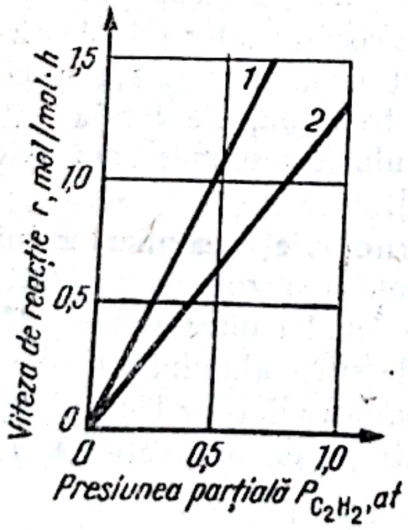


Fig. III.31. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de presiunea parţială a acetilenei: 1 — acetat de cadmiu; 2 — acetat de zinc.

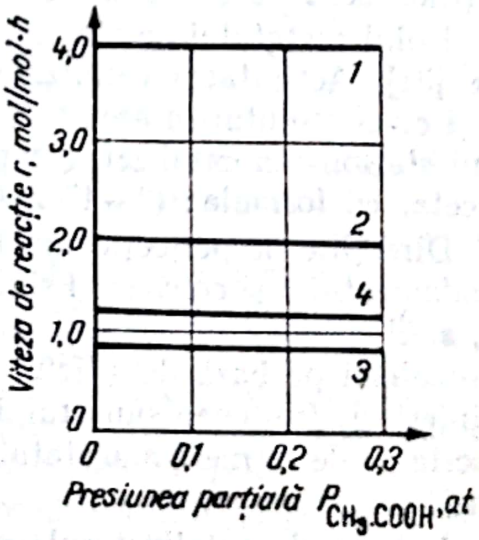


Fig. III.32. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de presiunea parţială a acidului acetic (pe acetat de zinc): 1 — 218°C; 2 — 200°C; 3 — 180°C; 4 — 180°C (pe acetat de cadmiu).

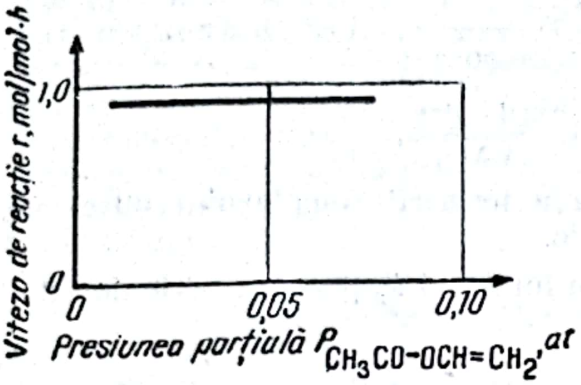


Fig. III.33. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de presiunea parţială a acetatului de vinil (catalizator acetat de zinc, 180°C.)

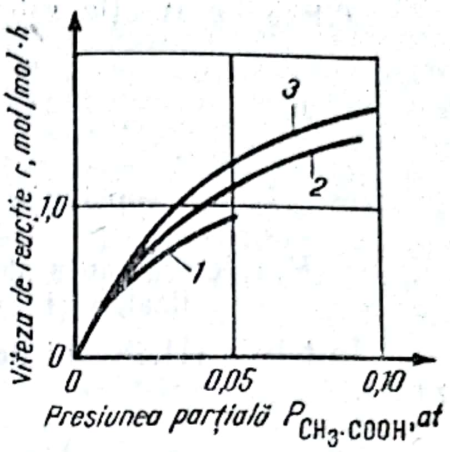


Fig. III.34. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de presiunea parţială a acidului acetic (catalizator acetat de mercur): *1* — 65°C; *2* — 78°C; *3* — 83°C.

De asemenea, viteza de reacţie nu este influenţată nici de presiunea parţială a acetatului de vinil sau a gazelor recirculate (fig. III.33).

Aceleaşi concluzii rezultă şi pentru reacţia în prezenţa acetatului de bismut la 180°C.

Pentru catalizatorul acetat de mercur, la temperaturi mult mai joase (60—80°C), dependenţa vitezei de reacţie de presiunea parţială a acidului acetic (disociat în monomer) are un caracter complex (fig. III.34); dependenţa de presiunea parţială a acetilenei este mai mică (fig. III.35).

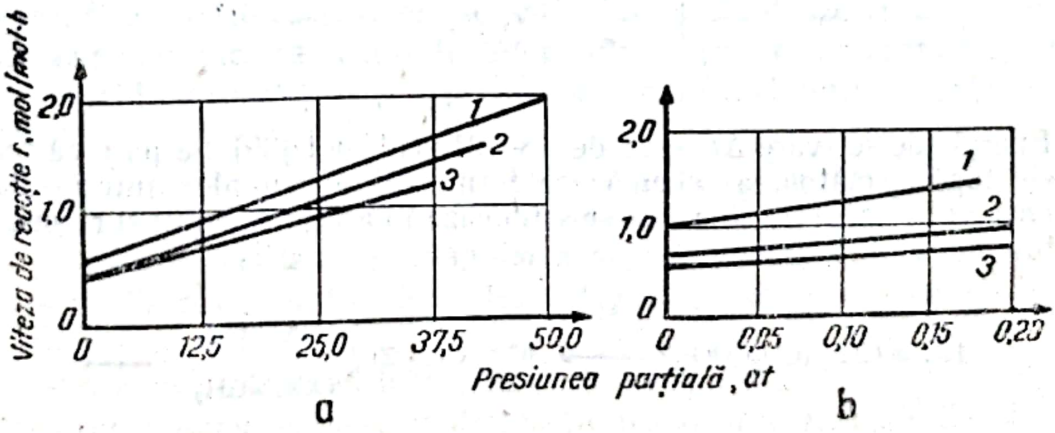


Fig. III.35. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de presiunea parţială (catalizator acetat de mercur):
a — $p_{C_2H_2}$ = const; *b* — p_{CH_3COOH} = const; *1* — 65°C; *2* — 78°C; *3* — 83°C.

Viteza de reacţie este dată de ecuaţia:

$$r = k_2 \frac{p_{C_2H_2}}{1 + K_1 \cdot p_{CH_3COOH}}$$

în care: k_2 este constanta de viteză, $\frac{mol \cdot at^{-1}}{mol \cdot h}$;

K_1 este constanta de echilibru a formării complexului între catalizator şi acidul acetic.

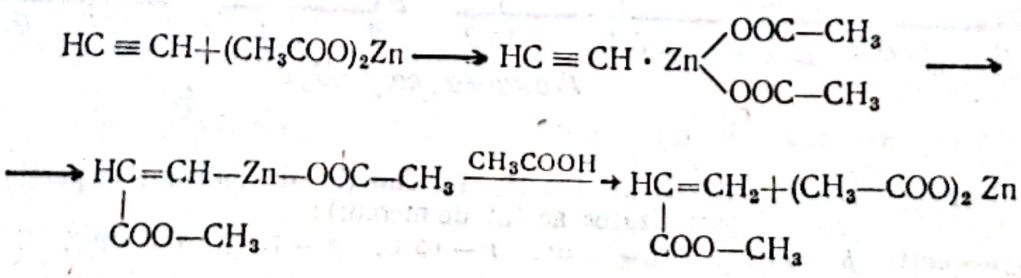
În tabela III.28 sînt date valorile lui K_1 şi k_2 pentru o serie de catalizatori.

Tabela III.28

Valorile constantelor în cazul reacţiei $CH_3—COOH + C_2H_2$

Cationul	Constanta de echilibru a formării de complecşi K_1			Constanta de viteză $k_2 \frac{mol \cdot at^{-1}}{mol \cdot h}$		Dependenţa constantei de viteză de temperatură
	150°C	164°C	174°C	165°C	200°C	
Be^{2+}	—	—	—	0	0	—
Mg^{2+}	—	—	—	—	1,92	—
Ca^{2+}	—	—	—	—	0,54	—
Ba^{2+}	—	—	—	—	0,23	—
Zn^{2+}	1,34	0,90	0,69	0,20	3,60	$k_2 = 3,4 \cdot 10^8 e^{-\frac{17.300}{R.T}}$
Cd^{2+}	1,01	0,73	—	0,30	4,35	$k_2 = 5,9 \cdot 10^7 e^{-\frac{15.500}{R.T}}$
Hg^{2+}	—	—	—	8,78	17,2	$k_2 = 5,4 \cdot 10^3 e^{-\frac{5.400}{R.T}}$
Bi^{3+}	0,78	—	—	1,47	—	—
Fe^{2+}	—	—	—	—	0,45	
Co^{2+}	—	—	—	—	1,30	—
Ni^{2+}	—	—	—	—	3,66	—

Energia de activare ΔE este de 18—21 kcal/mol [39]. Se pare că reacţia decurge după următoarea schemă: se formează un complex intermediar al acetilenei cu acetatul de zinc care se scindează în acetat de vinil şi regenerează acetatul de zinc.:



În amestecul brut de reacţie obţinut pe catalizatorul de acetat de zinc apar mai multe substanţe: acetat de vinil, acid acetic şi acetilenă nereacţionată, acetaldehidă, diacetat de etiliden, andidridă acetică; s-a mai constatat prezenţa crotonaldehidei [40], a propionatului de vinil [42]; se menţionează posibilitatea formării metil-vinil-cetonei, a polimerilor acetilenici etc. Formarea diacetatului de etiliden este inhibată de acetilenă în exces şi de temperaturile joase [43]. Acetaldehida se formează prin reacţia acetilenei cu apă provenită din umiditatea materiei prime, sau prin descompunerea diacetatului de etiliden:

$$(CH_3—COO)_2CH—CH_3 \longrightarrow CH_3—CHO + (CH_3—CO)_2O$$

Anhidrida acetică se mai poate forma şi prin deshidratarea acidului acetic. Prezenţa crotonaldehidei care se formează din acetaldehidă întîrzie polimerizarea peroxidică.

Acetilena utilizată la sinteza acetatului de vinil se purifică în mod asemănător acetilenei folosite la prepararea clorurii de vinil. Dacă provine din carbid, acetilena se purifică prin trecerea prin coloane umplute cu un amestec format din 30% kiselgur, 20,5% bicromat de sodiu, 19,5% acid sulfuric, 30% apă. Acetilena purificată conţine sub 0,001% vol. hidrogen fosforat şi sub 0,001% sulf total. Consumul de bicromat este de 1—1,5 kg/t acetat de vinil. Acetilena care provine de la cracarea metanului, după purificare, are următoarea compoziţie, în % vol.: 99,7 C_2H_2, 0,10 C_2H_4, 0,08 C_3 (metil-acetilenă, propadienă etc.), 0,12 CH_4, N_2, CO_2, H_2 etc., sub 40 p.p.m. NH_3 şi o cantitate mică de apă saturată la 30°C şi 1,15 at. Nu trebuie să se constate prezenţa în acetilenă a hidrocarburilor C_4 şi mai grele. Acidul acetic trebuie să conţină o cantitate cît mai mică de apă şi practic deloc acetaldehidă [44]; se foloseşte un acid de 99,8% concentraţie. Concentrarea prin rectificare fiind costisitoare se preferă o distilare azeotropă. Conţinutul de apă se poate micşora prin refluxare cu diacetat de etiliden şi cu o cantitate mică de acid sulfuric [45] şi separarea acetaldehidei formate prin metodele cunoscute.

Sinteza la scară industrială, în fază gazoasă, a acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic constă din următoarele faze principale:

— uscarea acetilenei şi evaporarea acidului acetic;

— realizarea amestecului C_2H_2—CH_3COOH şi încălzirea lui pînă la temperatura de reacţie;

— reacţia dintre acetilenă şi acid acetic;

— condensarea produselor de reacţie (cu recircularea acetilenei nereacţionate);

— separarea acetatului de vinil şi a acidului acetic din produsele de reacţie.

Aceste faze pot fi realizate în diferite moduri şi în cele ce urmează se analizează soluţiile practicate în industrie.

Pentru uscarea acetilenei se aplică de obicei răcirea cu solă (răcire directă prin stropire cu solă sau indirectă cu serpentină sau cu schimbătoare de căldură) şi reţinerea urmelor de apă prin trecerea peste hidroxid de sodiu sau de potasiu solid.

În cazul răcirii prin stropire directă cu solă (—25 ... —30°C) se renunţă la uscarea finală cu hidroxid de sodiu sau de potasiu solid; este însă necesară îndepărtarea apei care se acumulează în circuitul închis al solei de stropire şi bineînţeles pentru menţinerea temperaturii în circuitul de stropire, prin intermediul unui schimbător de căldură.

Se utilizează de asemenea spălarea cu o soluţie acidă de bicromat, urmată de răcire indirectă cu apă în schimbătoare de căldură şi de uscare finală pe hidroxid de sodiu solid.

După uscare, acetilena este comprimată la o presiune care variază între 1,4 şi 2,5 at.

Evaporarea acidului acetic se realizează fie numai prin aport de căldură în evaporatoare, fie prin barbotarea în evaporator a acetilenei. Amestecul de acetilenă şi acid acetic se obţine în proporţia dorită, prin reglarea fie a debitului de acetilenă, fie a debitului de agent termic în evaporator. Evaporatoarele se construiesc din oţel aliat sau aluminiu de mare puritate.

Pentru a micşora cantitatea de produse secundare (în special de diacetat de etiliden) se lucrează cu un exces de acetilenă, raportul molar C_2H_2 : CH_3COOH variind de la 3 : 1 la 8 : 1. Acetilena în exces constituie în scelaşi timp şi un agent de preluare parţială a căldurii degajate din reacţie.

Amestecul de C_2H_2 şi CH_3COOH (realizat direct în conductă sau prin barbotarea acetilenei în evaporatorul de acid acetic) trebuie încălzit la temperatura de reacţie, care pentru un catalizator proaspăt este de 170°C şi creşte treptat, pe măsura scăderii activităţii catalizatorului pînă la 205°C.

Încălzirea pînă la 90°C se realizează prin schimb în contracurent cu produsele de reacţie, apoi cu agentul termic care preia căldura de reacţie din reactor pînă la 130—150°C şi cu ajutorul aburului sau electric pînă la 170—205°C valorificîndu-se astfel cea mai mare parte din căldura de reacţie.

În cazul în care amestecul C_2H_2—CH_3COOH nu se realizează prin barbotarea acetilenei în evaporatorul de acid acetic, atunci căldura produselor de reacţie este folosită pentru preîncălzirea acetilenei înainte de amestecare, urmînd încălzirea cu agentul termic care părăseşte reactorul (pînă la 145—170°C) şi încălzirea cu abur.

Amestecul astfel adus la temperatura de reacţie este trecut în reactor, peste catalizator. Căldura de reacţie este preluată cu ajutorul unui agent (ulei, izoforonă etc.), care circulă prin spaţiul intertubular, cedează o parte din căldură pentru încălzirea amestecului de reacţie, este răcit într-un schimbător de căldură şi recirculat în reactor.

Înainte de începerea reacţiei, catalizatorul se spală cu azot şi se aduce la temperatura de reacţie.

Produsele de reacţie care părăsesc reactorul sînt trecute printr-un schimbător de căldură pentru preîncălzirea amestecului C_2H_2—CH_3COOH, printr-un condensator cu apă şi final prin condensatoare cu solă.

Se separă în acest fel o fracţiune gazoasă formată din acetilenă, care mai conţine gaze inerte, acetaldehidă (5—14 mg/l), acetat de vinil (10—30 mg/l) şi urme de acid acetic, care se recirculă după purjarea unei cantităţi pentru a evita acumularea de gaz inert, şi o fracţiune lichidă formată din 40—50% acetat de vinil, 49—59% acid acetic, circa 6% acetaldehidă şi restul diacetat de etiliden, anhidridă acetică, aldehidă crotonică.

De obicei, produsele de reacţie sînt condensate şi răcite pînă la 0—5°C; pentru o separare cît mai completă uneori se aplică o răcire mai avansată, utilizîndu-se în acest scop solă de —13°C şi —27°C.

După condensare, fracţiunea lichidă se supune unei degazări într-o coloană, la vîrful căreia se separă acetilena şi acetaldehida. Temperatura la baza coloanei este de 100°C, iar la vîrf de 70°C. Vaporii care părăsesc coloana trec într-un condensator pentru condensarea acetatului de vinil care se recirculă ca reflux la vîrful coloanei, iar vaporii necondensaţi trec într-o coloană pentru absorbţia în contracurent, cu apă, a acetaldehidei, acetilena recirculîndu-se.

Din produsul de blază al coloanei de degazare se separă într-o nouă coloană ca produs de vîrf, acetatul de vinil pur, iar din produsul de bază printr-o nouă rectificare se separă acidul acetic care se recirculă. Pentru recuperarea integrală a acidului acetic din produsul de bază al ultimei coloane se folosesc coloane de distilare discontinue.

Pentru a împiedica polimerizarea acetatului de vinil la vîrful coloanei de rectificare este necesară introducerea unui inhibitor (hidrochinonă, tiodifenil-amină, săruri de amoniu anhidre ale acizilor organici etc.); s-a propus şi confecţionarea părţii superioare a coloanei din cupru.

Dificultatea separării acetatului de vinil din amestecul de reacţie se datoreşte în principal instabilităţii sale şi domeniului de distilare insuficient de distanţat de celelalte componente care-l însoţesc.

Acetatul de vinil se transformă în acetaldehidă sub influenţa căldurii şi în prezenţa urmelor de apă, şi are o tendinţă accentuată de polimerizare. De aceea, este necesară adăugarea de inhibitori în coloanele de rectificare.

Îndepărtarea avansată a produşilor carbonilici ca de exemplu acetona, propionaldehida şi acroleina se poate realiza prin adăugarea în acetatul de vinil brut a unui compus (ciclohexan, heptan) nemiscibil cu apa, care formează cu produşii menţionaţi azeotropi cu temperatură de fierbere joasă [46].

Întregul sistem de distilare este confecţionat din oţel inoxidabil înalt aliat (tip V4A) sau din aluminiu.

Randamentul în acetat de vinil este de 93—99% faţă de acidul acetic şi 90—98% faţă de acetilenă, deşeurile de fabricaţie atingînd 2% faţă de acetatul de vinil şi conţinînd diacetat de etiliden, acetaldehidă, răşini. Consumul de catalizator este de 0,5—0,7 kg/100 kg acetat de vinil rectificat [47, 48].

În fig. III.36 este reprezentată schema tehnologică a unei instalații de obținere a acetatului de vinil.

Reactoarele folosite pentru sinteza acetatului de vinil sînt de două tipuri: tubulare și cu plăci plane.

Reactoarele multitubulare sînt formate dintr-un fascicul de țevi cu diametrul de 50 mm și lungimea de 3—4 m, mediul de răcire circulînd în afara țevilor. Îndepărtarea căldurii de reacție este eficace: diferența de temperatură a mediului de răcire între intrare și ieșire trebuie să fie de circa 4°C.

Reactorul industrial de tip Fischer-Tropsch este format dintr-o succesiune de 555 de plăci plane paralele (fig. III.37). Plăcile au dimensiuni de 5,0 × 1,5 × × 2,5 m și sînt străpunse de țevi paralele cu diametrul de 29/34 mm prin care circulă mediul de răcire. Grosimea plăcilor este de 1,6 mm, distanța dintre

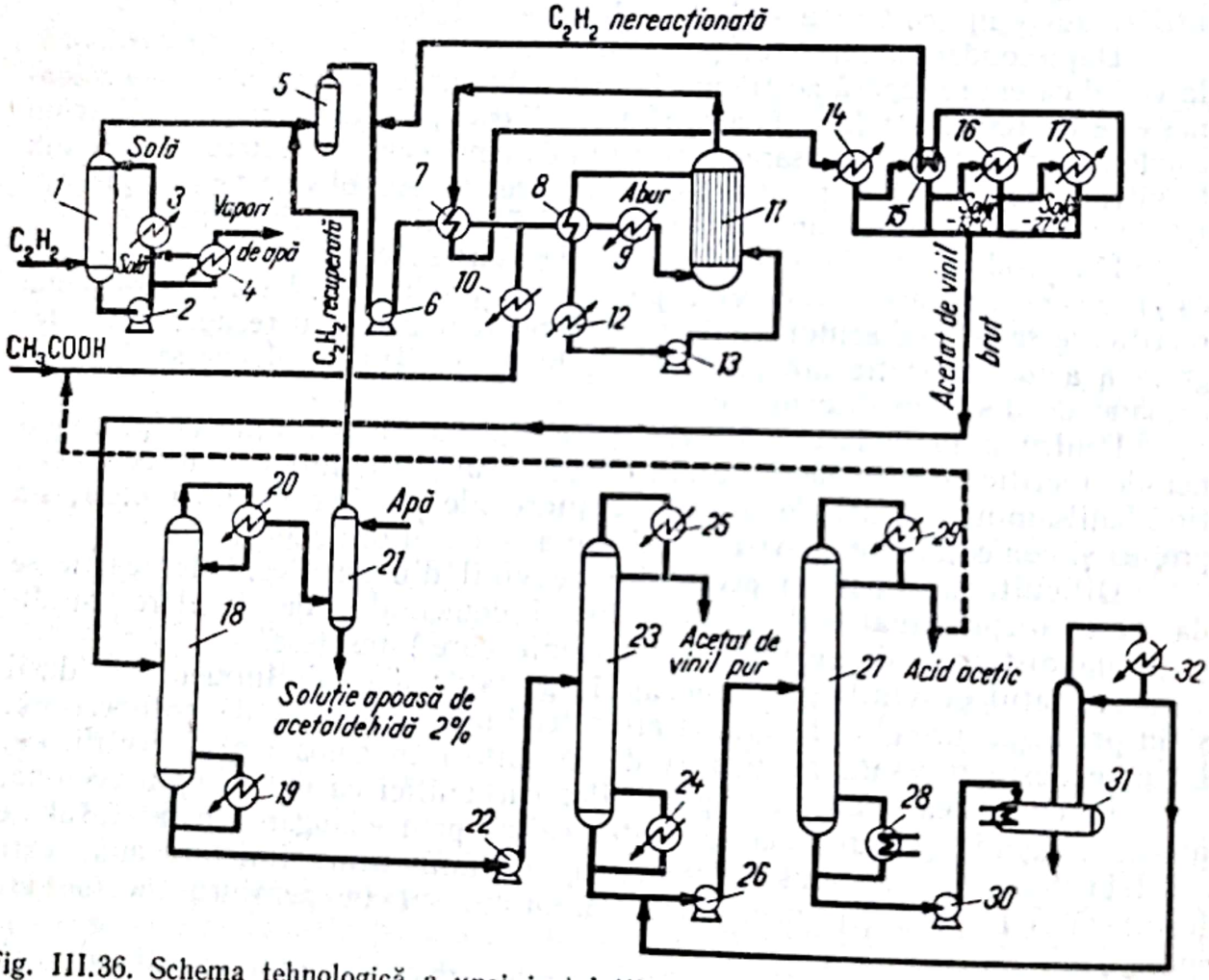


Fig. III.36. Schema tehnologică a unei instalații pentru obținerea acetatului de vinil: *1* — coloană cu umplutură pentru uscarea acetilenei; *2* — pompă pentru sodă; *3* — răcitor cu sodă; *4* — evaporator; *5* — coloană pentru sinteza Reppe; *6* — suflantă; *7, 8, 9, 10, 12, 15* — schimbătoare de căldură; *11* — reactor; *13* — pompă pentru recircularea uleiului; *14* — condensator cu apă; *16, 17* — condensator cu sodă de —13 și respectiv —27°C; *18* — coloane de degazare; *19, 24, 28* — fierbătoare; *20, 25, 29, 32* — condensatoare; *21* — coloană de spălare cu apă pentru reținerea acetaldehidei; *22, 26, 30* — pompe; *23* — coloană pentru rectificarea acetatului de vinil pur; *27* — coloană pentru separarea acidului acetic; *31* — coloană de distilare discontinuă pentru recuperarea acetatului de vinil.

ele, care formează spaţiul în care se introduce catalizatorul, fiind de 7,4 mm. La extremităţile reactorului, ţevile debitează în colectoare comune. Reactorul prezintă avantajul unei repartiţii mai uniforme a gazului.

Reactoarele se construiesc din oţel inoxidabil.

Pentru a asigura o viaţă cît mai lungă a catalizatorului sînt necesare, pe lîngă puritatea materiilor prime, îndepărtarea pe cît se poate izotermă a căldurii de reacţie şi evitarea supraîncălzirilor.

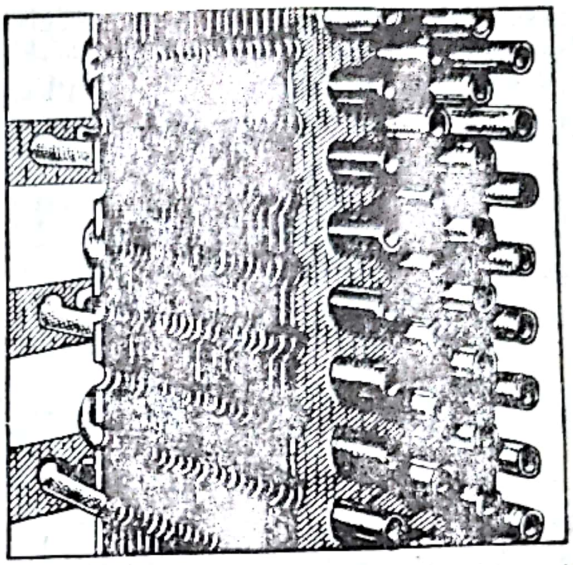


Fig. III.37. Reactor tip Fischer-Tropsch cu catalizator între plăci.

Pentru catalizatorul concentrat, 50% acetat de zinc pe cărbune activ, condiţiile optime sînt următoarele: temperatura 190°C, debitul de alimentare cu acetilenă 120—200 l/l catalizator. h, raportul molar acetilenă: acid acetic, 6: 1. În aceste condiţii, conversia este de 50%, iar productivitatea 47—50 g acetat de vinil/l catalizator. h. (fig. III.38) [43].

Pe catalizatorul de concentraţie mică, 18% acetat de zinc pe cărbune activ, se lucrează de obicei cu exces mare de acetilenă [49]. Condiţiile optime de lucru sînt: temperatura 190°C, viteza de volum 200 h^{-1}, raportul molar

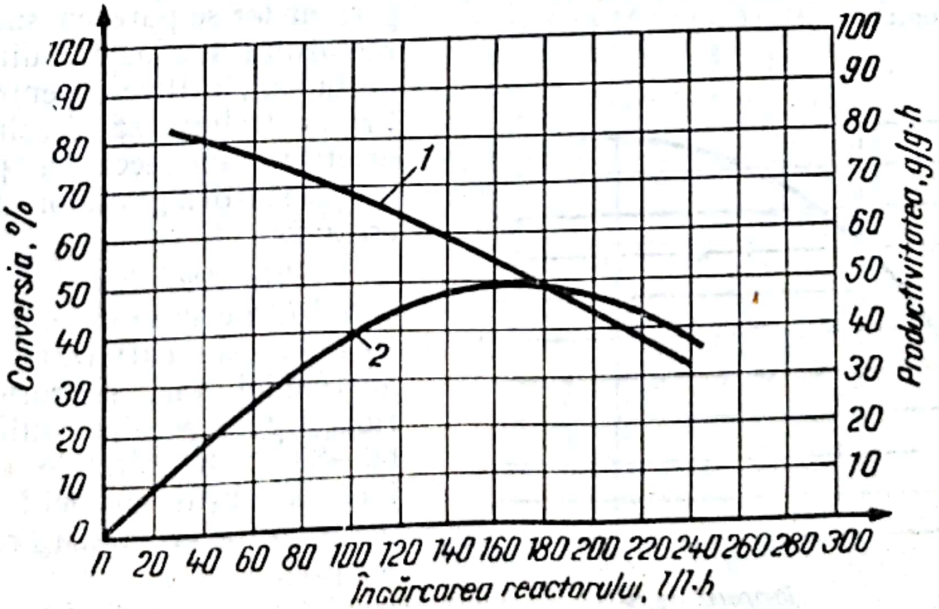


Fig. III.38. Variaţia conversiei şi productivităţii în funcţie de încărcarea reactorului (C_2H_2: CH_3COOH 6:1, 190°C):
1 — conversia; *2* — productivitatea.

acetilenă: acid acetic 10:1. Regimul termic se reglează astfel încît conversia la o trecere să fie de 80—83%. Cantitatea de produse secundare formate este mai mică decît în cazul catalizatorului concentrat, însă viața catalizatorului este mai scurtă și consumul de materii prime ceva mai mare.

Dificultatea de a realiza un transfer termic lateral eficace în reactorul cu strat fix de catalizator a determinat studierea reacției și în strat fluidizat [50]. Viteza gazelor, calculată pe baza debitului de gaze la 25°C, raportat la secțiunea totală a reactorului a fost de 4 m/s. S-a folosit un catalizator de cărbune activ, cu o granulație de 100—250 μ impregnat cu 33% g acetat de zinc.

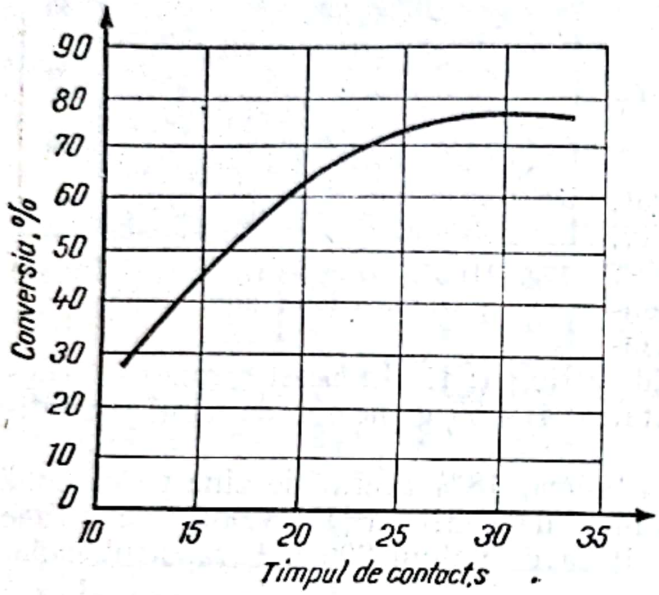


Fig. III.39. Variația conversiei în funcție de timpul de contact (C_2H_2 : CH_3COOH 6:1, 183°C).

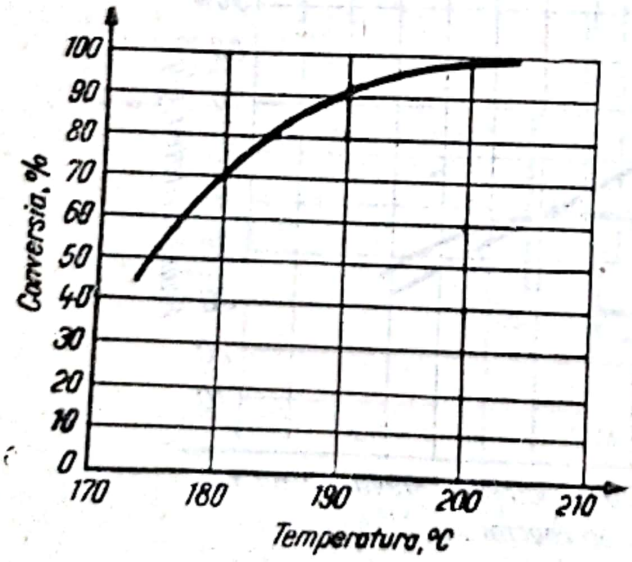


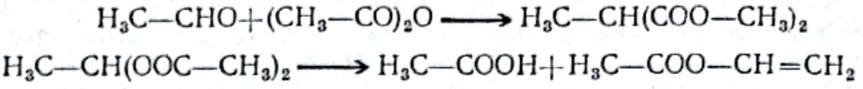
Fig. III.40. Variația conversiei în funcție de temperatură (C_2H_2: CH_3COOH 6:1, 27,6 s).

Timpul optim de contact este de 27,6 s, la o înălțime a stratului expandat de 0,90 m. În aceste condiții s-a obținut o fluidizare liniștită, nu una turbulentă. Variația conversiei în funcție de timpul de contact este dată în fig. III.39. Conversia crește cu temperatura, avînd un maxim la 203°C, după cum rezultă din fig. III.40. Variația conversiei cu raportul molar acetilenă: acid acetic arată aceeași dependență ca și în cazul stratului fix. Prin uniformizarea temperaturilor se pare că sublimarea acetatului de zinc este diminuată. Cărbunele utilizat pentru catalizator trebuie să prezinte proprietăți bune mecanice, pentru a nu-și modifica granulometria prin eroziune.

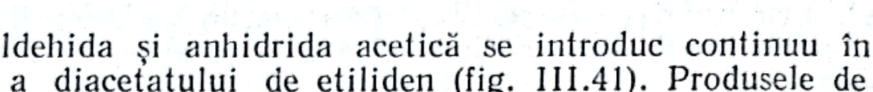
Procedeul bazat pe reacția anhidridei acetice cu acetaldehidă. Reacția este catalizată de acizi anorganici tari (sulfuric, fosforic) și acid *p*-toluen-sulfonic, la 60—80°C. Rezultatele cele mai bune se obțin cu acid sulfuric, 0,4% din greutatea reactanților [51].

Reacția în fază lichidă dintre acetaldehidă și anhidridă acetică are loc la temperatură

înaltă, în prezenţa unui catalizator [25]. Intermediar se formează diacetatul de etiliden:



$$H_3C{-}CHO + (CH_3{-}CO)_2O \longrightarrow H_3C{-}CH(COO{-}CH_3)_2$$



$$H_3C{-}CH(OOC{-}CH_3)_2 \longrightarrow H_3C{-}COOH + H_3C{-}COO{-}CH{=}CH_2$$

Acetaldehida şi anhidrida acetică se introduc continuu în reactorul de sinteză a diacetatului de etiliden (fig. III.41). Produsele de reacţie se îndepărtează rapid pe la partea superioară a reactorului şi intră în coloana de reacţie pentru scindarea diacetatului de etiliden; lichidul rămas în reactor este evacuat pe la partea inferioară şi trece într-un evaporator care funcţionează la presiune joasă; se recuperează acetaldehida care se recirculă la reactor şi se evacuează produsele solide (catalizatorii).

În coloana de reacţie are loc scindarea în fază gazoasă, pe catalizator solid, a diacetatului de etiliden. În coloană se introduce un amestec de diacetat de etiliden: anhidridă acetică 5 : 1. Catalizatorul este format din acid benzen-sulfonic sau toluen-sulfonic depus pe silice sau pe cărbune activ. Temperatura de scindare este de 136°C. Compoziţia amestecului de reacţie este de 40% acetat de vinil, 28% acid acetic, 20% anhidridă acetică, 4% diacetat de etiliden, 8% acetaldehidă.

În aceste condiţii se obţine o conversie de 50%.

Acetatul de vinil şi produsele care-l însoţesc părăsesc coloana de reacţie pe la partea superioară şi trec la sistemul de separare; reziduul se recirculă

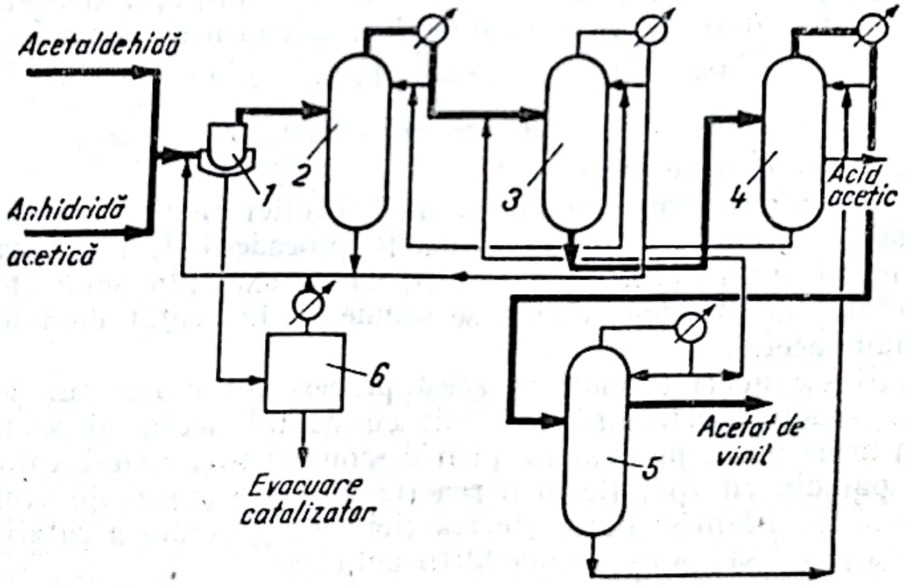


Fig. III.41. Schema instalaţiei de obţinere a acetatului de vinil din anhidridă acetică:

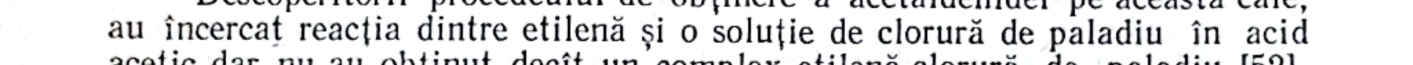
1 — reactor pentru sinteza diacetatului de etilenă; *2* — coloană de reacţie pentru scindarea diacetatului de etilenă; *3* — coloană pentru separarea fracţiunilor uşoare; *4* — coloană pentru separarea acidului acetic; *5* — coloană pentru rectificarea acetatului de vinil; *6* — evaporator pentru evacuarea suspensiei de catalizator.

la reactor. În coloană se separă produsele ușor volatile, cuprinzînd și acetaldehida, care se recirculă tot la reactor. Reziduul intră în a doua coloană în care se separă la bază produsele mai greu volatile care se recirculă la reactor; lateral se separă acidul acetic, iar la vîrf acetatul de vinil care se purifică final într-o ultimă coloană. Din această ultimă coloană se colectează lateral acetat de vinil cu o puritate de 99,9%, în vîrf un produs impurificat cu produse ușoare, care se recirculă la prima coloană, iar reziduul se trimite la cea de a doua coloană.

Deși aplicat la scară industrială, procedeul nu a găsit o largă răspîndire.

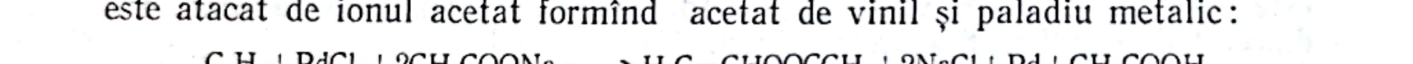
Procedeul bazat pe etilenă. Acesta a luat o dezvoltare importantă în ultimii ani și în principiu este analog obținerii acetaldehidei din etilenă, în prezența sărurilor de paladiu.

Descoperitorii procedeului de obținere a acetaldehidei pe această cale, au încercat reacția dintre etilenă și o soluție de clorură de paladiu în acid acetic dar nu au obținut decît un complex etilenă-clorură de paladiu [52]. Dacă însă în soluția de acid acetic a sării de paladiu se dizolvă un acetat, etilena reacționează, transformîndu-se în acetat de vinil cu randamente care pot atinge 97% față de etilenă [53]. Complexul format între etilenă și clorură de paladiu este atacat de ionul acetat formînd acetat de vinil și paladiu metalic:

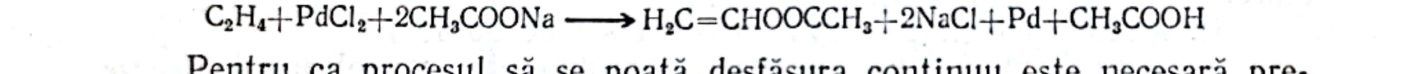


$$C_2H_4 + PdCl_2 + 2CH_3COONa \longrightarrow H_2C{=}CHOOCCH_3 + 2NaCl + Pd + CH_3COOH$$

Pentru ca procesul să se poată desfășura continuu este necesară prezența unui sistem redox care să oxideze paladiul metalic înapoi la clorură de paladiu. Probabil că, asemănător procesului de obținere a acetaldehidei din etilenă, sistemul redox este cuplul clorură cuprică—clorură cuproasă:



$$Pd + 2Cu^{2+} + 4Cl^- \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

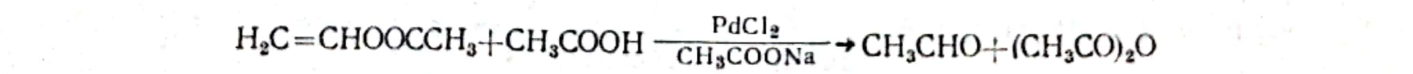


$$2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Astfel catalizatorul este regenerat.

Într-o altă interpretare a mecanismului reacției se presupune formarea acetaldehidei ca intermediar principal (ca în procedeul de bază) care dă cu acidul acetic sub influența unor acizi tari, ca de exemplu acidul toluen-sulfonic, diacetatul de etiliden; acesta se scindează în acetat de vinil și regenerează acidul acetic.

Produșii secundari formați în acest proces sînt diacetatul de etiliden format prin reacția acetatului de vinil cu acidul acetic și acetaldehida; aceasta din urmă poate proveni fie prin descompunerea complexului etilenă-clorură de paladiu cu apă, fie prin reacția dintre acetatul de vinil și apa. Prezența apei în sistem se datorește reacției de regenerare a catalizatorului. Acetaldehida poate să apară și în condiții anhidre:



$$H_2C{=}CHOOCCH_3 + CH_3COOH \xrightarrow[CH_3COONa]{PdCl_2} CH_3CHO + (CH_3CO)_2O$$

Reacția se conduce barbotînd un amestec de etilenă și oxigen în acid acetic (care conține în suspensie clorură de paladiu, un acetat alcalin de sodiu, de litiu) și un sistem redox în acid acetic. Mediul de reacție poate fi apos sau

anhidru, în vederea reducerii formării acetaldehidei. Presiunea este de 4 at şi temperatura este cuprinsă între 50 şi 120°C [21].

În literatura de specialitate, pentru procedeul bazat pe etilenă se mai indică folosirea unui amestec alumină-bentonită suport pentru paladiu [54], ca sistem redox, hidrochinonă-chinonă [55, 56], iar ca acetaţi sărurile de litiu [57] sau de potasiu [54]. Drept inhibitori de formare a acetaldehidei se menţionează ureea, amide substituite sau acizi sulfonici aromatici [58], iar ca dizolvanţi, anhidrida acetică [59], piridina [60] sau N, N-dimetil-formamida [60].

Reacţia se poate realiza şi în fază gazoasă [61]. Etilena, încărcată cu acid acetic şi conţinînd oxigen sau aer se trece peste un catalizator de platină cu adaos de cupru, fier, cobalt. Temperatura de reacţie este cuprinsă între 50 şi 300°C, iar presiunea este moderată, astfel încît amestecul să fie în afara limitelor de explozie. Randamentele faţă de etilenă ating 95% [62]. Se presupune că dacă performanţele industriale ale acestui procedeu vor atinge rezultatele experimentale anunţate, el va fi mai avantajos decît procedeul în fază lichidă.

Specificaţii de calitate, stabilizare, depozitare. Acetatul de vinil pentru polimerizare trebuie să corespundă condiţiilor din tabela III.29.

Tabela III.29

Condiţii de calitate pentru acetatul de vinil

Condiţia	Valoarea
Densitatea d_{20}^{20}, g/cm³	0,93335—0,9345
Intervalul de distilare la 760 mm Hg, °C	71,8—73,0
Aciditatea (ca acid acetic), % greut.	0,007—0,02
Conţinutul în aldehide (ca acetaldehidă), % greut.	0,013—0,05
Conţinutul în apă, % greut.	0,04—0,15
Conţinutul în reziduu la evaporare, % greut.	0,01—0,05
Activitatea, min	110—135
Culoarea APHA, max.	5
Conţinutul în fier, p.p.m.	1,0

Crotonaldehida şi acetaldehida au o acţiune de întîrziere, respectiv de inhibare a polimerizării. Aldehidele şi acidul acetic se îndepărtează prin spălare cu apă şi prin rectificare [63].

Produsul se stabilizează cu 0,03% difenil-amină sau cu o cantitate foarte mică de hidrochinonă (pînă la 20 p.p.m.). Difenil-amina şi alţi compuşi aminici stabilizează acetatul de vinil nu numai împotriva polimerizării ci şi împotriva hidrolizei; hidrochinona protejează împotriva acţiunii oxigenului atmosferic.

Acetatul de vinil cu 20 p.p.m. hidrochinonă fără alţi stabilizatori se poate folosi direct pentru polimerizarea în emulsie. Acţiunea protectoare a hidrochinonei durează circa 60 zile.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre stabilizatorii avînd eficacitate pentru acetatul de vinil se mai pot menţiona alte aril-amine, sărurile de amoniu ale acizilor organici, tiodifenil-amina, sulful [49], acetatul de cupru şi alţi compuşi ai cuprului [64]. Totuşi, sulful nu se foloseşte din cauza acţiunii corosive, iar sărurile de cupru pot da cu eventuale urme de acetilenă, acetiluri explozive [65].

Acetatul de vinil se depozitează în vase de aluminiu sau de oţel inoxidabil; recipientele se recomandă să se izoleze termic. Trebuie evitat contactul cu aerul, cu lumina şi cu umiditatea, iar recipientele trebuie să fie perfect curate şi uscate.

Vaporii de acetat de vinil au o acţiune de patru ori mai toxică decît a acidului acetic. Concentraţia maximă admisibilă în aer este de 0,2 mg/l. Deoarece acetatul de vinil formează cu aerul amestecuri explozive este obligatorie spălarea cu azot a instalaţiilor înainte de pornirea şi după oprirea lor.

d. Indici tehnico-economici

Consumurile specifice de materiale şi de utilităţi pentru obţinerea acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic în fază gazoasă sînt date în tabela III.30. Pentru procedeul care pleacă de la etilenă nu se dispune decît

Tabela III.30

Consumuri specifice la obţinerea acetatului de vinil din acetilenă în fază gazoasă

Materia primă utilizată	Consumul specific
C_2H_2 (99,6%), t/t	0,306—0,328
CH_3COOH (99,5%), t/t	0,720—0,735
Catalizator, t/t	0,016—0,018
Hidrochinonă, t/t	0,001—0,002
Apă de răcire, m^3/t	142
Abur, t/t	5,0—6,0
Energie electrică, kWh/t	155
Frigorii, milioane cal/t	0,140—0,200
Azot, Nm^3/t	0,016—0,030

de consumul specific de etilenă [1]; ţinînd seama că randamentele celor două procedee sînt foarte apropiate, este de aşteptat ca şi consumul specific de acid acetic să fie sensibil egal (tabela III.31). Productivitatea catalizatorului este de 0,120 t acetat de vinil/t catalizator · h, în cazul procedeului din acetilenă; pentru procedeul bazat pe etilenă nu s-au publicat date. Se poate totuşi aprecia că investiţiile în cazul celor două procedee sînt apropiate, astfel încît în final rentabilitatea procedeelor să fie determinată de raportul preţurilor

Tabela III.31

Date comparative între procedeele de fabricare a acetatului de vinil bazate pe acetilenă şi etilenă

Caracteristicile	Procedeul	
	din acetilenă	din etilenă
Conversia [1], %	50—83	—
Randamentul [1], %		
faţă de hidrocarbură	95	95—97
faţă de acid	99	—
Consumul specific:		
C_2H_2, t/t	0,306	—
C_2H_4, t/t	—	0,345
CH_3COOH, t/t	0,720	0,720

[1]) Apreciat.

acetilenei şi etilenei. În prezent ca şi în viitorul apropiat, procedeul bazat pe etilenă, în special aplicînd reacţia în fază gazoasă, rezultă ca mai avantajos; consumurile specifice şi viaţa catalizatorului nu au fost încă încercate la nivel industrial pe o perioadă mai îndelungată.

e. Constante fizice

Constantele fizice ale acetatului de vinil sînt date în tabela III.32.

Echilibrul lichid-vapori în sistemul acetat de vinil-acetaldehidă este dat în tabela III.33, iar pentru sistemul acetat de vinil-acid acetic în tabela III.34.

În tabela III.35 este dată solubilitatea sistemului acetaldehidă-acetat de vinil-apă [67—69].

În tabela III.36 este dată variaţia presiunii de vapori cu temperatura.

În literatura de specialitate mai sînt descrise şi spectrul în ultraviolet [70], spectrul în infraroşu [71, 72] şi spectrul Raman [73].

f. Metode de analiză

Acetatul de vinil se dozează prin bromurarea dublei legături [74]. Cantităţile mici se determină prin dizolvare în etanol şi saponificare cu o soluţie NaOH 0,01 n la 45—50°C, timp de 30 min; se titrează excesul de hidroxid de sodiu.

Acidul acetic se determină prin titrare cu NaOH 0,05 n în metanol 50% [75] sau cu o soluţie apoasă de amoniac în prezenţa unui indicator mixt (roşu neutral + albastru metilen), care virează la *p*H 7 de la violet la verde [74]; se titrează cu reactivii răciţi la 0°C, pentru a se evita hidroliza acetatului.

Tabela III.32

Constantele fizice ale acetatului de vinil

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	86,09
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	72,5
Temperatura de congelare, °C	−100,2
Densitatea, g/cm³:	
d_{20}^{20}	0,9342—0,9354
d_{4}^{20}	0,9312
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,3956—1,3958
Viscozitatea la 20°C, cP	0,432—0,4213
Temperatura critică, °C	228,9
Presiunea critică, at	22,4
Tensiunea superficială la 20°C, dyn/cm	23,95
Momentul de dipol u·e·s·cm	$1,75 \cdot 10^{-18}$
Căldura specifică a vaporilor la 1 at, cal/g. grd:	
la 20°C	22,5
la 100°C	27,3
Temperatura de inflamabilitate (vas deschis), °C	—5
Temperatura de autoaprindere, °C	427
Căldura latentă de vaporizare, kcal/mol	7,8—8,21
Căldura de formare din acetilenă şi acid acetic ΔH, kcal/mol	—28,3
Căldura de combustie, kcal/mol	495
Căldura de polimerizare, kcal/mol	21,3
Solubilitatea în apă, g/100 g apă:	
la 20°C	2,5
la 50°C	2,1
Solubilitatea apei în acetat, g/100 g acetat:	
la 20°C	0,1
la 66°C	1,7
Azeotrop cu apa, % acetat de vinil	93,5
temperatura de fierbere, °C	66
Azeotrop cu toluenul, % acetat de vinil	96
temperatura de fierbere, °C	72,6
Azeotrop cu metanolul, % acetat de vinil	60
temperatura de fierbere, °C	59,3

Tabela III.33

Echilibrul lichid-vapori în sistemul acetat de vinil-acetaldehidă

Temperatura de fierbere a amestecului °C	Aldehida acetică în faza lichidă % greut.	Aldehida acetică în faza vapori % greut.
20,8	100	100
24,5	82,2	96,3
32	54,4	87,2
39,5	33,9	76
49	18,0	57,5
62,6	5,3	22,4
73	0	0

Tabela III.34

Echilibrul lichid-vapori în sistemul acetat de vinil-acid acetic

Temperatura de fierbere a amestecului, °C	Acetatul de vinil în faza lichidă % greut.	Acetatul de vinil în faza vapori % greut.
73	100	100
75	91,4	97,5
80	70	90,3
90	40,8	73
100	21,5	50
110	5,6	17,7
115	1,7	6,0
118	0	0

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III.35

Solubilitatea reciprocă a sistemului acetaldehidă-acetat de vinil-apă la 20°C

Compoziţia, % greut.			Compoziţia, % greut.		
Acetaldehidă	Acetat de vinil	Apă	Acetaldehidă	Acetat de vinil	Apă
—	98,92	1,08	56,0	21,2	22,8
7,5	31,3	1,2	56,0	19,0	25,0
16,6	81,7	1,7	55,9	15,6	28,5
30,3	67,0	2,7	53,2	12,0	34,8
37,5	59,0	3,5	51,2	10,0	38,8
42,8	52,7	4,5	47,5	6,5	46,0
48,8	45,0	6,2	39,6	4,4	56,0
52,6	38,0	9,4	26	3,2	66,2
56,6	32,2	11,2	20,2	2,3	77,5
57,3	29,7	13,0	9,7	1,5	88,8
57,2	24,9	17,9	—	1,14	98,86

Tabela III.36

Presiunile de vapori ale acetatului de vinil

t, °C	mmHg	*t*, °C	mmHg	*t*, °C	mmHg
0,15	31,9	23,05	105,9	40,05	220,7
3,65	37,9	25,30	115,0	44,23	261,5
5,23	40,2	27,30	126,5	48,42	317,3
7,80	46,3	28,90	136,9	55,62	410,7
10,70	54,4	31,62	152,4	59,00	469,6
13,15	62,5	32,51	159,0	64,25	567,4
15,95	71,8	33,42	165,3	68,90	666,3
19,15	86,3	36,94	193,3	72,10	743,7
21,70	94,6	38,50	206,9	72,50	760,0

Anhidrida acetică se determină prin metoda standard cu anilină în clorbenzen şi titrarea excesului cu acid clorhidric [74]. Anhidrida acetică şi diacetatul de etiliden se hidrolizează cu hidroxid de sodiu la cald şi se retitrează excesul.

Acetaldehida se poate determina fie cu fuxină în acid sulfuric, fie colorimetric cu 2,4-dinitro-fenil-hidrazină [76]. Rezultate foarte precise se obţin prin spectroscopie de absorbţie (pînă la 0,001%) [77]. Pentru cantităţi mici se poate folosi reacţia cu bisulfit de sodiu în prezenţă de cantităţi mici de acid acetic şi clorură de sodiu şi titrarea iodometrică a excesului [78].

Crotonaldehida se determină polarografic în extractul apos [79] sau prin spectrofotometrie în ultraviolet.

Apa se determină prin metoda Karl-Fischer [75].

Scanned with OKEN Scanner

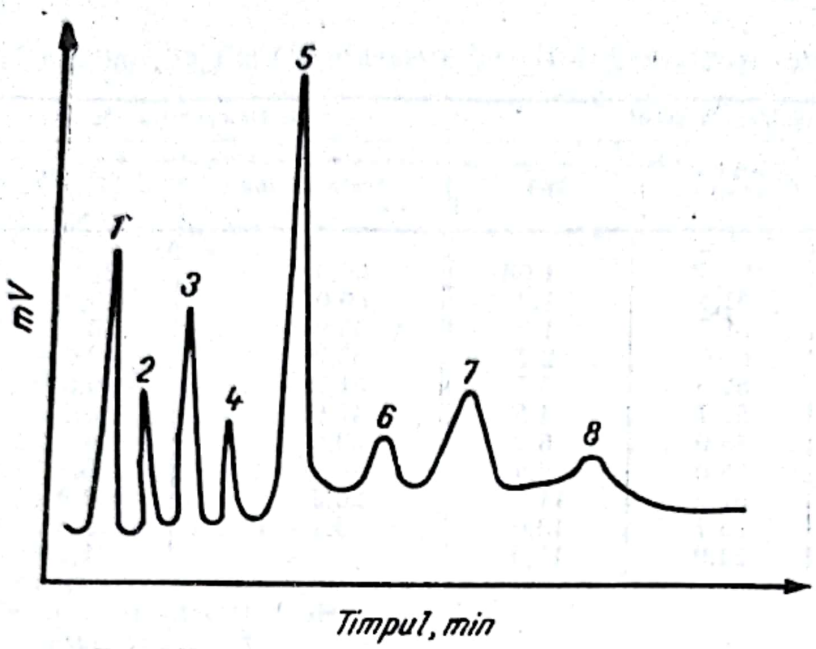


Fig. III.42. Cromatograma acetatului de vinil:
1 — aer; *2* — C_2H_2; *3* — CH_3CHO; *4* — $CH_3-CO-CH_3$; *5* — $CH_3-COOCH=CH_2$; *6* — $CH_3-CH=CH-CHO$; *7* — CH_3-COOH; *8* — $CH_3-COOCH=CH-COOCH_3$.

Analiza rapidă pentru probele tehnice la sinteză prezintă dificultăţi. Metoda cea mai comodă este cromatografia prin eluţie gaz-lichid pe coloană umplută cu gel de silice impregnat cu ulei de silicon. Analiza unui amestec de acetat de vinil, acid acetic, acetaldehidă, anhidridă acetică şi acetonă poate fi efectuată cu o precizie de 1—2% în 10 min [43].

Analiza cromatografică a acetatului de vinil s-a executat [80] pe o coloană de 1,75 m lungime, 5 mm diametru, faza staţionară fiind formată din dioctil-sebacat şi acid sebacic pe suport de diatomit. Cromatograma rezultată este dată în fig. III.42.

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. franc. 13399614/1962.
2. Chem. Eng., **71**, nr. 7, martie, 1964 p. 34.
3. Brev. germ. 271381/1912.
4. Brev. amer. 1638713/1927.
5. Brev. franc. 907514/1944.
6. Brev. franc. 898138/1943.
7. Brev. franc. 867066/1941; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 5035.
8. Brev. englez 723033/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 2656.
9. Brev. amer. 1710197/1929.
10. Brev. suedez 127190/1950; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 176.
11. Brev. englez 613834/1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, p.3839.
12. Brev. belgian 519166/1953; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 14798.

Scanned with OKEN Scanner

13. Brev. englez 463545/1937; Chem. Abstr., **31**, 1937, p. 6677.
14. Brev. amer. 2021873/1935.
15. Brev. amer. 1912618/1933.
16. Brev. englez 641438/1950; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 8045.
17. Brev. amer. 1907560/1933.
18. Brev. amer. 2361994/1944.
19. Brev. amer. 2462163/1949.
20. Brev. amer. 2485044/1949.
21. Brev. amer. 2586812/1952.
22. Brev. franc. 974799/1951; Chem. Zentr., 1955, p. 4210.
23. Brev. germ. 403784/1924, 485271/1929; brev. amer. 1666482/1928.
24. *Breitenbach, J. W., Raff, E.* Berichte, **69** B. 1936, p. 1107.
25. Brev. amer. 2398820/1946.
26. Brev. japonez 7118/1951; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 1426.
27. *Rutovski, B. N., Sur, A. M.* J. Prikl. Him., **24**, 1951, p. 851.
28. Brev. amer. 2191053/1940; Chem. Abstr., **34**, 1940, p. 4391.
29. Brev. englez 633681/1949.
30. Brev. amer. 2750410/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 4414.
31. *Mitsutani, A.* Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 1960, p. 298; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 313.
32. *Yamada, N.* Kogyo Kagaku Zasshi, **62**, 1959, p. 1458; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 10563.
33. *Miyazawa, S.* Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 1961, p. 1460; Chem. Abstr; **57**. 1962, p. 2900.
34. Brev. japonez 3362/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 6395.
35. *Miyazawa, S.* Kogyo Kagaku Zasshi, **66**, 1963, p. 39; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 9371.
36. Brev. amer. 3031496/1962.
37. Brev. amer. 2932663/1960.
38. Brev. englez 902866/1962.
39. *Furukawa, J., Ozawa, H.* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **26**, 1951, p. 93; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 8018.
40. *Takigawa, B.* J. Chem. Soc. Japan, **55**, 1952, p. 256; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 14637.
41. *Vasilieva, I. B., Gelbstein, A. I., Tolstikova, I. N., Tao, W. T.* Kinetika i Kataliz., **5**, 1964, p. 144.
42. *Liubomilov, V. I.* J. Prikl. Him., **24**, 1951, p. 1219.
43. *Janda, J.* Chem. Zvesti, **11**, 1957, p. 478 şi **12**, 1958, p. 11.
44. *Farrar, G. L.* Oil Gas J., **52**, 1953, p. 119.
45. Brev. amer. 2549587/1951.
46. Brev. germ. 1133719/1962.
47. FIAT Final Report, nr. 860.
48. Brev. amer. 2547916/1951., Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 9075.
49. *Usakov, S. N. Mitengendler, S. P., Poliatchina, B. M.* J. Prikl. Him., **24**, 1951, p. 289, 485.
50. *Essayan, M., Costescu, C., Balaban, C., Precup, P., Curcă, M.* Rev. Chimie, **9**, 1958, p. 427.
51. *Okamura, Sh.* J. Soc. Chem. Ind. Japan, **45**, Suppl. bind. 1942, p. 434; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 8324.
52. *Smidt, J.* Angew. Chem., **71**, 1959, p. 176.
53. *Moiseev, I. I., Vargaftik, M. N., Sirkin, Y. K.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **133**, 1960, p. 377; brev. englez 928739/1963.
54. Brev. franc. 1346219/1963.
55. Brev. franc. 1339614/1963.
56. Brev. belgian 635739/1963.
57. Brev. belgian 608610/1961.
58. Brev. belgian 635426/1963.
59. Brev. sov. 145569/1962: Chem Abstr., **57**, 1962, p. 16410.
60. Brev. belgian 615596/1962.
61. Brev. belgian 638489/1963.
62. Angew. Chem., **77**, 1965, Nachrichtenteil, p. 349.
63. Brev. amer. 2431554/1947; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 2270.

Scanned with OKEN Scanner

64. Brev. englez 531973/1941; brev. amer. 2400597/1946; brev. amer. 2478431/1949.
65. Brev. englez 567879/1945.
66. Chem. Ind., **17**, 1965, p. 518.
67. *Rudoi-Kolker, V. M., Grigorian, H. A.* J. Prikl. Him., **37**, 1964, p. 1622.
68. *Smith, J. S.* J. Phys. Chem., **45**, 1941, p. 1301.
69. *Smith, A. S.* Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 1206.
70. *Calvin, M., Magel, T. T., Hurd, C. D.* J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 2175.
71. *Adelman, R. L.* J. Org. Chem., **14**, 1949, p. 1057.
72. *Barnes, R. B., Liddel, U., Williams, V. Z.* Analyt. Chem., **15**, 1943, p. 689.
73. *Taufen, H. T., Murray, M. J.* J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1945, p. 754.
74. *Capitani, C.* Chimica e Industria, **36**, 1954, p. 606 şi **37**, 1955, p. 177, 770.
75. *Smith, D. M.* J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 2407.
76. *Blaikie, K. G., Crozier, R. N.* Ind. Eng. Chem., **28**, 1936, p. 1155.
77. *Jullander, J., Brune, K.* Acta. Chem. Scand., **2**, 1948, p. 204.
78. *Kato, T., Arikawa, Y.* Techn. Reports Tokioku Univ., **14**, 1953, p. 163; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 10395.
79. *Yano, M., Matsumoto, M.*, J. Chem. Soc. Japan, **55**, 1952, p. 498; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 3202.
80. *Balandina, V. A.* Plast Masî, nr. 7, 1963, p. 61.

5. ESTERI VINILICI SUPERIORI

a. Generalităţi

Esterii vinilici ai acizilor alifatici superiori se folosesc drept comonomeri în polimerii vinilici cu rol de plastifianţi interni, eliminînd problemele de exsudare şi de evaporare uzuale plastifianţilor obţinuţi. Copolimerii cu esteri vinilici superiori se mai folosesc ca adezivi, aditivi, auxiliari textili, cauciucuri sintetice modificate etc. Homopolimerii, puţin utilizaţi, au proprietăţi de plastifianţi, aditivi pentru uleiuri.

Fabricarea esterilor vinilici superiori, de proporţii reduse, se bazează pe acizi (propionic, lauric, oleic, stearic) şi acetilenă.

b. Posibilităţi de obţinere

Prepararea esterilor vinilici superiori este asemănătoare celei a acetatului de vinil. Metoda principală o constituie vinilarea acizilor caboxilici, în prezenţă de săruri de zinc:

$$R{-}COOH + C_2H_2 \xrightarrow{ZnO} R{-}COOCH{=}CH_2$$

Recent a fost descrisă [1] obţinerea esterilor superiori prin reacţia dintre un acid (de exemplu stearic), etilenă şi oxigen, în prezenţa sărurilor de metale nobile (Pd, Rh, Pt) şi de Cu, Zn, Hg etc.:

$$R{-}COOH + C_2H_4 + 1/2O_2 \xrightarrow{Pt,\ Cu} R{-}COOCH{=}CH_2 + H_2O$$

Reacţia se desfăşoară la circa 100°C şi 45 at, discontinuu, introducîndu-se în soluţia sau suspensia de acid şi catalizator un amestec de etilenă-oxigen.

Transesterificarea acizilor alifatici superiori cu acetat de vinil este catalizată de săruri mercurice [2—7]. Reacţia are loc în absenţa apei, cu exces de acetat de vinil de la 3 la 12 mol/mol [8, 9]. Catalizatorul este o sare mercurică (acetat, sulfat), putînd fi prezent şi acidul sulfuric [10]. Activitate catalitică mai prezintă sărurile de platină şi de paladiu (0,001—0,05 mol/mol acetat de vinil) [11].

Reacţia:

$$R{-}COOH + H_3C{-}COOCH{=}CH_2 \rightleftharpoons R{-}COOCH{=}CH_2 + CH_3COOH$$

se execută la 30—60°C, în prezenţă de inhibitori (hidrochinonă, săruri de cupru). Ca produşi secundari se formează etilen-diesteri [8]:

$$R{-}COOCH{=}CH_2 + RCOOH \rightleftharpoons \begin{matrix} R{-}OOC \diagdown \\ \\ R{-}OOC \diagup \end{matrix} CH{-}CH_3$$

Prelucrarea amestecului de reacţie constă în neutralizarea acidului acetic, eliminarea mercurului prin spălare cu soluţie 20% de NaBr [9] sau prin amalgamare cu zinc [12]. După distilarea acetatului de vinil în exces-acidul nereacţionat se precipită sub formă de săpun [13], se filtrează, iar este, rul brut se distilă în vid.

Metodă preparativă de laborator. Într-un balon se introduc sub atmosferă de azot 206 g (2,4 mol) acetat de vinil proaspăt distilat şi 80 g (0,4 mol) acid lauric recristalizat; după dizolvare, sub încălzire, se adaugă 1,6 g acetat mercuric şi 0,15 ml acid sulfuric. Se încălzeşte amestecul sub reflux timp de 3 h, se neutralizează cu acetat de sodiu, se distilă la presiune atmosferică acetatul de vinil şi apoi, la 10 mm Hg, lauratul de vinil care fierbe la 142—143°C. Se obţin 50—57 g (55—63%) acetat de vinil care se pot purifica suplimentar prin distilare.

În mod asemănător se prepară şi caproatul, caprilatul, pelargonatul, palmitatul, stearatul etc. de vinil [14].

c. Tehnologie

Esterii vinilici superiori se prepară prin vinilarea sub presiune a acizilor alifatici cu acetilenă, în prezenţă de săruri de zinc [15].

Acizii trebuie să fie funcţional puri, adică să nu conţină alte grupe funcţionale reactive decît carboxilul; de exemplu acid stearic 95% (restul acid palmitic), acid lauric 98%. Nu este necesară o purificare ulterioară dacă acizii au o cifră de iod sub 1, un conţinut mic în acizi mononesaturaţi şi nu conţin acizi polinesaturaţi, ai căror esteri vinilici sînt inhibitori de polimerizare. Acidul oleic trebuie purificat prin recristalizare din acetonă pentru îndepărtarea acizilor polinesaturaţi [16].

Acetilena tehnică comprimată în recipiente este utilizabilă.

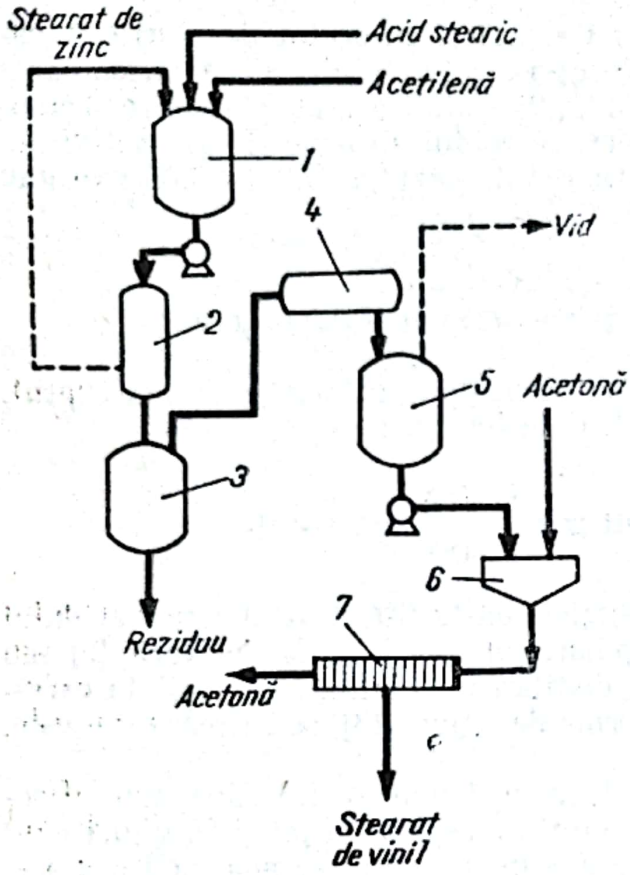


Fig. III.43. Schema instalației de obținere a esterilor vinilici superiori:
1 — vas de vinilare; 2 — filtru; 3 — blază de distilare; 4 — condensator; 5 — vas de colectare; 6 — vas de cristalizare; 7 — filtru-presă.

Drept catalizatori se folosesc sarea de zinc a acidului supus vinilării sau acetatul de zinc [17].

Vinilarea are loc într-un reactor prevăzut cu agitator, umplut cu acid și catalizator pînă la 65% din capacitate. În cazul acidului stearic, se introduc circa 400 g (1,4 mol) pe litru de reactor, cu 6,5% mol stearat de zinc (circa 14% greut.). După purjare cu azot, temperatura se aduce la 165°C și 15 at cu un amestec propan-acetilenă cu 65% acetilenă, amestec neexploziv în condițiile de reacție. Reacția este desăvîrșită în decurs de 8,5—9,5 h și se urmărește prin scăderea cifrei de aciditate.

Cînd cifra de aciditate scade la 4—8, după purjare, se coboară temperatura la 120°C și se filtrează amestecul, separîndu-se catalizatorul de esterul vinilic brut. Din catalizator, se extrage cu acetonă o nouă cantitate de ester vinilic, iar catalizatorul care mai conține ester se recirculă la vinilare. Catalizatorul poate fi recirculat fără extracție și fără ca randamentul să se modifice.

Esterul brut, împreună cu cel recuperat din acetonă, se purifică prin distilare în vid, în cazul stearatului de vinil la 155—160°C și 0,5 mm Hg, evitîndu-se un contact îndelungat al monomerului cu suprafața caldă prin vaporizarea continuă în cantități mici pe suprafețe mari de încălzire (umplutură de așchii de oțel inoxidabil) [18—20].

Produsul obținut cu un randament de 88% și care are o puritate de 96% poate fi purificat ulterior prin recristalizare din acetonă, randamentul coborînd astfel la circa 67%.

Vinilarea se mai poate conduce în dizolvanți, de exemplu în toluen, la 20—30 at [21]. În loc de săruri de zinc se poate introduce oxid de zinc [22], dar apa are un efect de hidroliză cu formare de aldehide; pentru a inhiba acțiunea hidrolizantă a apei se recomandă adăugarea de anhidridă acetică [23].

Schema unei instalații de obținere a esterilor vinilici superiori este reprezentată în fig. III.43.

Pentru acizii inferiori (C_6—C_{12}) în literatura de specialitate se descrie vinilarea în fază gazoasă, la 210—260°C, în prezenţă de cărbune activ impregnat cu săruri de zinc [24].

Esterii vinilici superiori prezintă o toxicitate mică.

d. Condiţii de calitate

Deoarece analizele chimice uzuale nu dau suficiente indicaţii, esterii vinilici se caracterizează printr-un test de activitate în polimerizare, urmărindu-se variaţia indicelui de refracţie la polimerizare la 70 ± 2°C, în prezenţa peroxidului de benzoil. Trebuie să lipsească perioada de inducţie, iar indicele de refracţie la 55°C pentru stearat de vinil trebuie să fie de minimum 1,4540 după 4 h (fig. III.44, *a*) iar pentru stearat de vinil cu 10% oleat de vinil de 1,4470 după 12 h (fig. III.44, *b*).

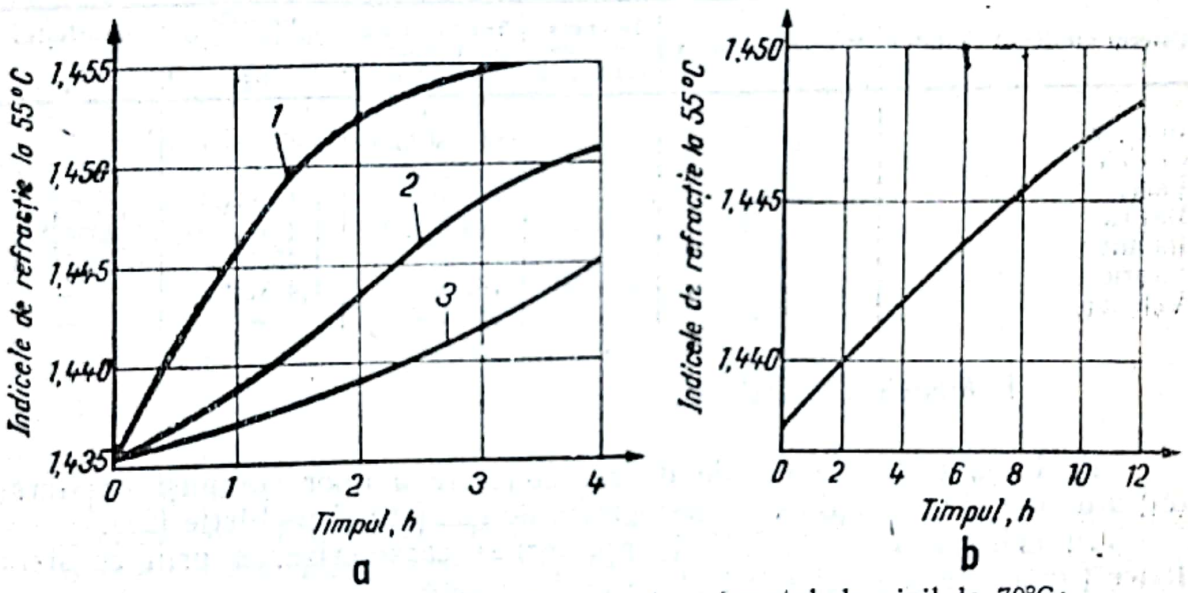


Fig. III.44. Curbele de polimerizare pentru stearatul de vinil la 70°C:
a— indicele de refracţie al stearatului de vinil cu 0,25% peroxid de benzoil; *1* — recristalizat; *2* — distilat; *3* — brut; *b* — indicele de refracţie al stearatului de vinil cu 10% oleat de vinil şi cu 0,5% peroxid de benzoil.

e. Indici tehnico-economici

Pentru stearatul de vinil, principalul reprezentant al esterilor vinilici superiori, consumurile specifice sînt date în tabela III.37 [25].

Randamentele faţă de acetilenă sînt de 83—88% atît pentru acidul oleic cît şi pentru acidul stearic; faţă de acid, randamentul în stearat de vinil este de 84%, iar în oleat de vinil de circa 65%.

Constantele fizice ale unor esteri vinilici sînt date în tabela III.38.

Tabela III.37

Consumuri specifice

Materii prime şi utilităţi	Consumuri specifice
Acid stearic, t/t	1,09
Stearat de zinc, t/t	0,09
Acetonă, t/t	0,13
Acetilenă, t/t	0,09
Propan, t/t	0,10
Azot, Nm^3/t	34
Energie electrică, kWh/h	530
Abur, t	5
Apă, m^3	270

Tabela III.38

Constantele fizice ale unor esteri vinilici superiori

Esterul vinilic al acidului	Masa moleculară	Temperatura de topire, °C	Temperatura de fierbere °C /mm Hg	Indicele de refracţie n_D^t	Densitatea d_4^t
Benzoic	132,1	—	184–186/3,5	$1,5259^{21,5}$	—
Caproic	142,2	—	166/760	—	—
Lauric	222,3	—	142/10	$1,4386^{21,5}$	$0,8770_4^{28}$
Butiric	114,1	—	116,5/760	1,411	$0,8994_4^{8}$
Palmitic	296,5	—	165/2	$1,4533^{30}$	$0,869_4^{30}$
Stearic	310,5	28—30	167/2	$1,4368^{55}$	—
Valerianic	138,1	—	134/760	—	—

f. Metode de analiză

Pe lîngă metodele uzuale de caracterizare a unor compuşi nesaturaţi (cifră de iod etc.) se aplică cromatografia de gaz [26] şi pe hîrtie [27].

În general, esterii vinilici superiori se caracterizează prin constante fizice (indice de refracţie) şi test de polimerizare.

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. belgian 618071/1962; Chem. Abstr., **59**. 1963, p. 12715.
2. *Adelman, R. L.* J. Org. Chem., **14**, 1949, p. 1057.
3. *Harrison, S. A., Wheeler, D. H.* J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 839.
4. Brev. amer. 2245131/1941.
5. *Swern, D., Jordan, E. F.* J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1946, p. 2334.
6. *Swern, D., Billen, C., Knight, H. B.* J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 2439.
7. Brev. amer. 2299862/1942.
8. Brev. englez 827718/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 15248 *i*.
9. Brev. amer. 3000918/1958; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 1401 *c*.
10. *Baccaredda, M., Magagni, P. L., Pizzirani, G.* Ann. Chim. (Ital.), **52**, 1962, p. 1005.
11. Brev. germ. 1127888/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 3634 *c*.

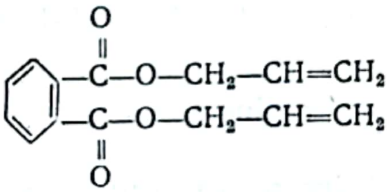
Scanned with OKEN Scanner

12. Brev. amer. 2989554/1958; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 5838 *g*.
13. Brev. amer. 3179641/1965; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 16409 *f*.
14. *Swern, D., Jordan, E. F.* Org. Synth., **30**, 1950, p. 106.
15. *Craig, L. E., Kleinschmidt, R. F., Miller, E. S., Wilkinson, J. M., David, R. W., Montross, C. F., Port, W. S.* Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 1702.
16. Brev. amer. 2472084/1949.
17. Brev. englez 641438/1950.
18. FIAT 935.
19. Brev. amer. 2066075/1936.
20. *Otsuka, S., Matsumoto, Y., Murahashi, S.* Nippon Kagaku Zasshi, **75**, 1954, p. 798; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 13749 *f*.
21. *Kirşak, V. V., Şostakovski, M. F., Ivanova, A. A., Gherstein, N. A.* J. Prikl. Him., **30**, 1957, p. 1368.
22. Brev. elveţian 324667/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 20063 *e*.
23. Brev. englez 836028/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 25979 *g*.
24. *Redfield, C. S., Port, W. S., Swern, D.* Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 1707.
25. *Jones, C. E. R.* Gas Chromatog. Proc. Symp., 1960, p. 401, Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 12291 *a*.
26. *Jondarova, S. M., Adamova, M. N., Liapota, L. A.* J. Analit. Him., **18**, 1963, p. 285.

6. FTALATUL DE ALIL

a. Generalităţi

Ftalatul de alil



se utilizează drept comonomer datorită proprietăţilor sale de reticulare şi faptului că are o manipulare comodă avînd presiuni de vapori joase şi stabilitate bună. Homopolimerul are utilizări reduse ca material plastic termorigid, cu bune proprietăţi mecanice, chimice şi electrice. Dialil-ftalatul se utilizează ca agent de reticulare pentru poliesteri, polimeri vinilici, poliuretani, polimeri epoxidici şi elastomeri, în plastifianţi, adezivi, agenţi de impregnare.

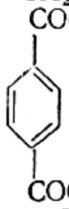
Fabricarea ftalatului de alil se bazează pe anhidridă ftalică şi alcool alilic; acesta din urmă se obţine prin hidroliza clorurii de alil sau prin izomerizarea propilen-oxidului şi constituie un intermediar într-una din sintezele glicerinei.

* * *

Pe lîngă ftalatul de alil, se mai utilizează ca agenţi de reticulare esterii alilici menţionaţi în tabela III.39; unii agenţi de reticulare din alte clase de substanţe sînt prezentaţi în tabela III.40.

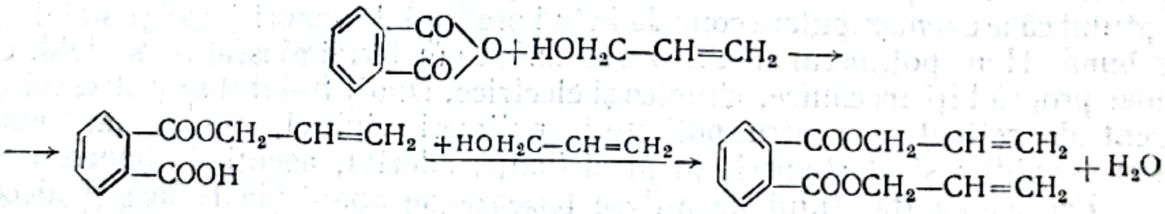
Tabela VII.39

Esteri alilici folosiţi ca agenţi de reticulare

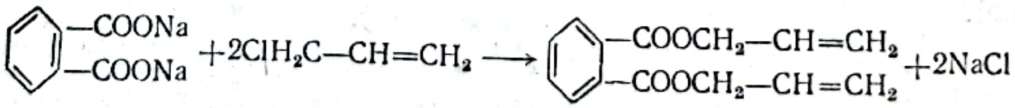
Denumirea	Formula	Observaţii
Metacrilat de alil	$H_2C = C(CH_3)—CO—O—CH_2—CH = CH_2$	Reticulare în trepte
Acrilat de alil	$H_2C = CH—CO—O—CH_2—CH = CH_2$	Reticulare în trepte
Carbonat de alil	$H_2C = CH—CH_2—O—CO—O—CH_2—CH=CH_2$	Realizare de punţi scurte
Oxalat de alil	$H_2C = CH—CH_2—O—CO—CO—O—CH_2—CH= = CH_2$	Punţi medii
Maleat de alil	$H_2C = CH—CH_2—O—CO—CH = CH—CH_2—$	
Fumarat de alil	$—CH = CH_2$	
Azelat de alil	$H_2C = CH—CH_2—O—CO—(CH_2)_8—CO—O— —CH_2—CH = CH_2$	Punţi lungi
Sebacat de alil	$H_2C = CH—CH_2—O—CO—(CH_2)_6—CO—O— —CH_2—CH = CH_2$	Punţi lungi
Tereftalat de alil		Punţi aromatice
bis-Carbonat de alil dietilen-glicol	$O<^{CH_2—CH_2—O—CO—OCH_2—CH = CH_2}_{CH_2—CH_2—O—CO—OCH_2—CH= CH_2}$	Punţi lungi

b. Posibilităţi de obţinere

Ftalatul de alil se obţine prin esterificarea acidului ftalic, respectiv a anhidridei ftalice cu alcool alilic, singura metodă aplicată industrial:



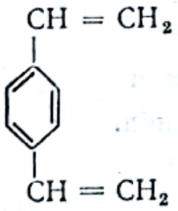
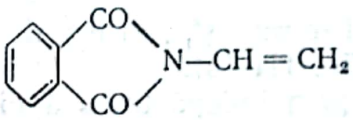
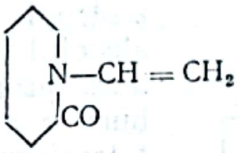
Prin reacţia sărurilor de sodiu ale acidului ftalic cu clorură de alil se obţine de asemenea ftalat de alil [1—3]:



Reacţia se efectuează în reactoare de presiune la circa 120°C, contactînd sub agitare eficace anhidridă ftalică, carbonat sau hidroxid de sodiu şi clorură de alil, în prezenţă de hidrochinonă şi eventual de trietil-amină. După ter-

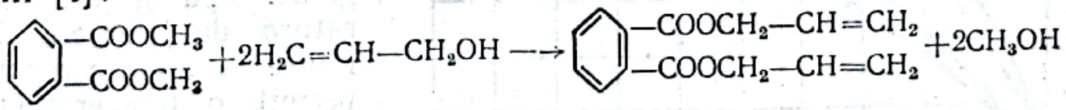
Tabela III.40

Diferiţi agenţi de reticulare

Denumirea	Formula	Observaţii
Dimetacrilaţi	$H_2C=C(CH_3)-COO$ / $H_2C=C(CH_3)-COO$ > R; R = etilen, etiliden, tetraetilen-glicol, dihidroxi-difenil-propan, neopentil-glicol	Agenţi rapizi
Divinil-sulfonă	$H_2C=CH-SO_2-CH=CH_2$	Punţi scurte
Hexametilen-1,6-*bis*-acrilamidă	$H_2C=CH-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-CH=CH_2$	Punţi lungi
Divinil-benzen		Reticularea poliolefinelor
N-Vinil-ftalimidă		Legarea polimerilor vinilici cu policondensate
N-Vinil-caprolactama		—

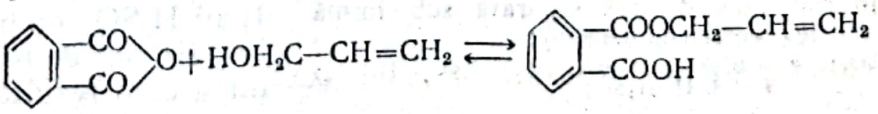
minarea reacţiei (2—5 h) stratul organic separat şi spălat se distilă în vid, obţinîndu-se randamente de 70—80%.

Prin transesterificare, esterii ftalici inferiori se pot transforma în ftalat de alil [4]:

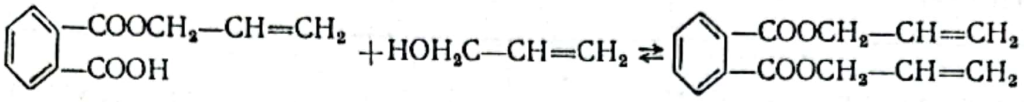


c. Tehnologie

Reacţia dintre anhidrida ftalică şi alcoolul alilic decurge în două trepte. Prima treaptă, formarea ftalatului acid de alil, este rapidă:



și echilibrul este mult deplasat spre dreapta; a doua treaptă este lentă și necesită pentru atingerea rapidă a unei conversii satisfăcătoare, folosirea de catalizatori și separarea apei formate prin reacția:



Ca produs secundar se formează **dialil**-eter.

Drept catalizator se folosesc acizi ca de exemplu acid *p*-toluen-sulfonic [5—7] și acid sulfuric [8—10]; s-a indicat și utilizarea clorurii de tionil [11]. Dintre catalizatori, acidul sulfuric este cel mai comod și mai ieftin; folosirea acidului *p*-toluen-sulfonic necesită cantități mai mari [12].

Timpul pentru conversia a 50%, la un raport molar alcool: anhidridă de 7 în toluen, variază în funcție de cantitatea de catalizator după cum urmează:

acid sulfuric 0,55% greut.	120 min
acid *p*-toluen-sulfonic 0,96% greut.	168 min.
schimbător de ioni cationic (Katex FFN)	480 min.

Pe măsură ce cantitatea de acid se mărește, viteza de esterificare a celei de a doua grupe carboxilice crește (fig. III.45).

Pentru deplasarea echilibrului prin îndepărtarea apei se introduc componente care formează azeotropi ternari cu apa și alcoolul alilic: hidrocarburi aromatice, hidrocarburi clorurate (cloroform, tetraclorură de carbon, diclor-etan); un astfel de azeotrop are compoziția 82,2% greut. benzen, 9,2% greut. alcool alilic, 8,6% greut. apă și are temperatura de fierbere 77°C. Folosirea unor componente permit o temperatură de lucru mai înaltă mărind sensibil viteza de reacție; pentru a obține o conversie de 50%, la un raport molar alcool: anhidridă de 7 și cu 1mol H_2SO_4 drept catalizator, timpul de reacție crește după cum rezultă:

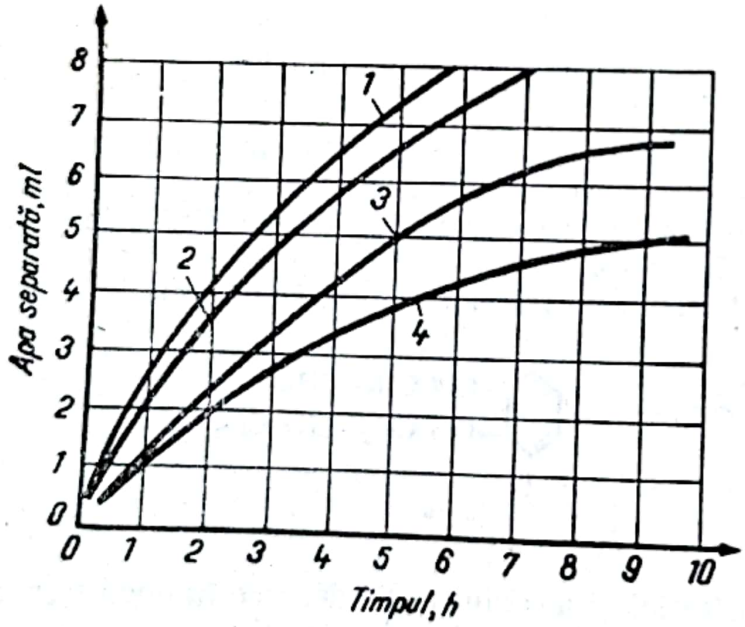


Fig. III.45. Viteza de formare a ftalatului de alil (măsurată prin cantitatea de apă separată sub formă de azeotrop cu benzen):
1 — 0,81% H_2SO_4; *2* — 0,68% H_2SO_4; *3* — 0,65% H_2SO_4; *4* — 0,4% H_2SO_4.

Amestec azeotrop cu:	Temperatura de fierbere °C	Timpul min
xilen	105	63
toluen	97	123
benzen	77	228

Utilizarea drept mediu de reacţie a dialil-eterului reduce reacţiile secundare. Reacţia se poate conduce la 135°C, fără dizolvant [13]. Se lucrează în general cu exces de alcool alilic; influenţa raportului anhidridă ftalică: alcool alilic rezultă din fig. III.46.

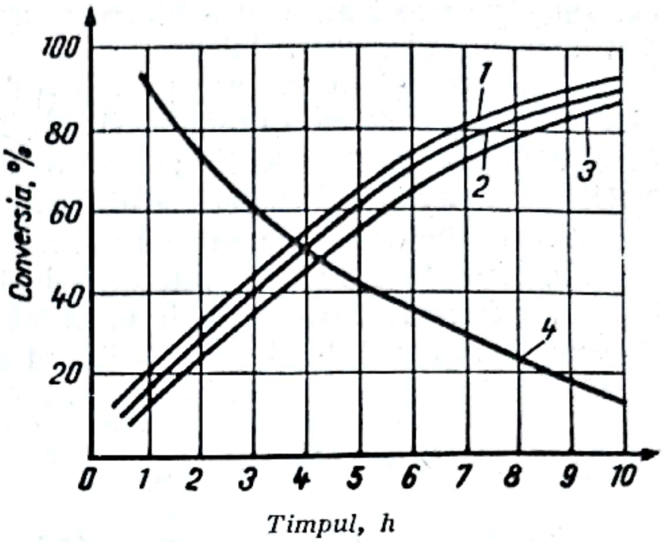


Fig. III.46. Influenţa raportului molar anhidridă ftalică: alcool alilic asupra conversiei la diester (77°C, 0,54% greut. H_2SO_4):
1 — 1 : 10; *2* — 1 : 5; *3* — 1 : 3; *4* — conversia la monoesteri.

Se pot folosi drept catalizatori deşi în cantitate mai mare — schimbători cationici (tabela III. 41), [14, 15] urmată de trecerea produsului de reacţie peste coloane cu schimbători bazici, pentru reţinerea urmelor de acid ftalic şi monoester.

Tabela III.41

Esterificarea în prezenţa schimbătorilor de ioni 0,25 mol anhidridă ftalică, 0,6 mol alcool alilic, 1,5 mol benzen

Schimbători de ioni					
g	% greut.	mval H	Timpul de reacţie h	Conversie %	Randament %
1,85	5	20,7	4	58,5	55,9
3,7	10	41,5	6	66,5	63,7
5,55	15	62,2	5,5	76,0	73,5
7,4	20	83,0	4,5	82,0	80,0
9,25	25	103,0	4,	90,5	88,0
11,1	30	124,5	3,5	95,5	92,4
14,8	40	165,5	3,0	97,5	95,0
Fără schimbători de ioni cu catalizator acid *p*-toluen-sulfonic					
1,5	5,5	40,0	50	85,2	79,1

În mod obişnuit, prelucrarea amestecului de reacţie constă în neutralizarea cu soluţie 10% Na_2CO_3, uscarea stratului organic separat, distilarea

excesului de alcool alilic şi a hidrocarburii folosite pentru separarea apei şi distilarea în vid a esterului.

Deoarece acidul sulfuric provoacă rezinificări şi formarea de compuşi aldehidici care colorează produsul şi care rezistă la tratarea cu agenţi de oxidare ($K_2Cr_2O_7$), pentru decolorare, se recomandă spălarea cu 10% soluţie de NaOH 25%, urmată de uscare şi distilare în vid.

Se mai indică antrenarea cu vapori de apă [16, 17].

În diferite faze ale sintezei şi la distilare, este necesară adăugarea de inhibitori de polimerizare; produsul distilat trebuie să fie lipsit de aciditate şi incolor. Ftalatul de alil este suficient de stabil la depozitare.

d. Constante fizice

Ftalatul de alil se prezintă sub formă de lichid incolor, greu volatil, stabil la depozitare îndelungată. Este solubili în metanol, acetonă şi în general în dizolvanţi polari. Este insolubil sau puţin solubil în apă, hidrocarburi, glicoli, glicerină, şi în unele amine. Principalele sale constante fizice sînt date în tabela III.42 [18].

Tabela III.42

Constantele fizice ale ftalatului de alil

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	246,35
Densitatea la 25°C, g/cm³	1,132
Indicele de refracţie n_D^{25}	1,51885
Viscozitatea la 25°C, cP	12
Temperatura de fierbere, °C la:	
760 mm Hg	300 (extrapolat)
27 mm Hg	200
15 mm Hg	183
4 mm Hg	161
2,4 mm Hg	150
Intervalul de distilare la 4 mm Hg, °C	157—165
Temperatura de congelare, °C	—70
Temperatura de aprindere, °C	166
Tensiunea superficială la 25°C, dyn/cm	34,4
Căldura specifică la 50—150°C, cal/g·grd.	0,50
Timpul de gelifiere (1% peroxid de benzoil), mir	41
Căldura de combustie, cal/g	6763 [19]

În literatura de specialitate mai este descris şi spectrul de masă al ftalatului de alil [20, 21].

e. Metode de analiză

Ftalatul de alil se analizează prin metodele uzuale folosite pentru esteri nesaturaţi (cifră de esterificare, de aciditate, grad de nesaturare). Se indică şi folosirea spectrometriei de masă.

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2275467/1942; Chem. Abstr., **36**, 1942, p. 4130.
2. Brev. germ. 1141276/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 12474 *d*.
3. Brev. amer. 2939879/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 20988 *f*.
4. *Lynn, L.* Modern Plastics, **31**, 1953, p. 139.
5. Brev. amer. 2249768/1941; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 6975.
6. Brev. amer. 2501610/1948; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 5391.
7. *Yoshida, Y., Oshima, K.* J. Chem. Soc. Japan, **56**, 1935, p. 836.
8. Brev. amer. 2405842/1946; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 7237.
9. Brev. englez 645218/1947; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 5188.
10. Brev. amer. 2557639/1949; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 11243.
11. *Hsu, S. T.* J. Chin. Chem. Soc., **15**, 1948, p. 204; Chem. Abstr., **42**, 1948, p.7274.
12. *Weigner, J. A., Kudlacek, V., Baca, J., Havel, S.* Chem. průmysl., **8/33**, 1958, p. 339.
13. Brev. franc. 1012528/1952; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 11121.
14. *Trochimczuk, W., Lindeman, J.* Roczniki Chem., **31**, 1957, p. 1321.
15. *Lindeman, J., Trochimczuk, W.*, Chem. Technik, **11**, 1959, p. 32.
16. Brev. englez 666499/1948; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 11243.
17. Brev. olandez 71214/1952; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 727.
18. *Nowlin, G., Burnett, L. S.* SPE Journal, **17**, 1961, p. 1093.
19. *Tavernier, P., Lamoureux, M.* Mém. Poudres, **37**, 1955, p. 197; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 716 *i*.
20. *Mc Lafferty, F. W., Gohlke, R. S.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 2076.
21. *Emery, E. M.* Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1495.

7. ACRILONITRILUL

a. Generalităţi

Acrilonitrilul este reprezentantul cel mai important al monomerilor acrilici, avînd utilizări multiple în domeniul macromoleculelor. Drept homopolimer dar mai ales drept comonomer principal, acrilonitrilul intră cu pînă la 90% în compoziţia fibrelor sintetice acrilice, înlocuitoare de lînă. Elastomerii care conţin acrilonitril prezintă o remarcabilă rezistenţă la acţiunea agenţilor chimici şi o comportare bună în domeniul temperaturilor joase. Materialele termoplastice pe bază de copolimeri binari sau ternari ai acrilonitrilului prezintă bune proprietăţi mecanice şi electrice.

Alţi copolimeri ai acrilonitrilului se folosesc drept acoperiri de protecţie, componente de lichide de foraj, de flotaţie etc.

Reactivitatea mare a celor două grupe funcţionale, dubla legătură şi nitrilul, face ca acrilonitrilul să fie folosit la modificarea fibrelor de bumbac

(prin cianoetilare), la sinteza altor monomeri acrilici (acid acrilic, acrilați, acrilamide etc.) a adiponitrilului, ca intermediar pentru poliamide, cum și pentru numeroase alte sinteze în afara domeniului macromoleculelor.

Producția de acrilonitril, începută în jurul anului 1940, cunoaște o creștere continuă (tabela III. 43), accelerată de scăderea costului său, datorită apariției unor procedee noi, mai economice. În anul 1961, distribuția utilizărilor sale a fost, în S.U.A. următoarea: 67% pentru fire sintetice, 17% pentru elastomeri, 10% pentru materiale plastice și 6% pentru alte utilizări.

Tabela III.4

Producția de acrilonitril în diferite țări 10^3 . t

Țara producătoare	1955	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1967 [1]
S.U.A.	53,5	102	109	163	—	—	204	250
Anglia	—	—	—	—	—	41 [2]	—	—
Japonia	—	—	—	31	53	—	68	—
R.F.G.	—	—	—	—	—	64 [3]	—	—
Franța	—	—	—	—	—	40 [4]	—	—
Italia	—	—	—	—	—	30 [5]	—	—

[1]) Estimată
[2]) Din propilenă
[3]) 49 000 t din propilenă, 15 000 t din acetilenă
[4]) Din propilenă
[5]) 15 000 t din propilenă, 15 000 t din acetilenă

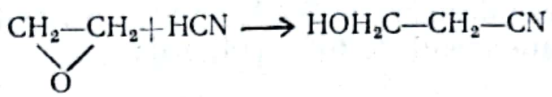
Procedeul inițial de obținere a acrilonitrilului din acid cianhidric și etilen-oxid comportă un consum mare de clor pentru sinteza intermediară a etilen-clorhidrinei. În industrie s-a dezvoltat ulterior procedeul pe bază de acetilenă și acid cianhidric, din care se mai obține și în prezent o cantitate importantă din producția mondială. Acest procedeu este însă în curs de a fi înlocuit în întregime prin variantele de obținere directă din propilenă, amoniac și oxigen. Se evită astfel folosirea unei materii prime scumpe și greu de manipulat — acetilena — cu propilenă ieftină și ușor accesibilă și de asemenea se evită faza suplimentară de transformare a amoniacului în acid cianhidric. Toate unitățile noi se construiesc după acest procedeu; în unele țări, de exemplu în Anglia, producția de acrilonitril din acetilenă a fost întreruptă pînă la intrarea în funcțiune a instalației folosind propilenă [1].

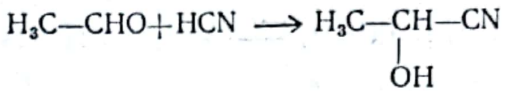
b. Posibilități de obținere

Importanța acrilonitrilului a determinat elaborarea a numeroase variante de obținere, dintre care cinci au căpătat aplicare industrială.

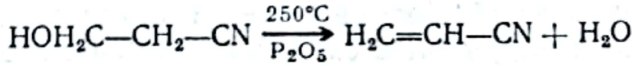
Acrilonitrilul se poate obține din numeroși compuși prin reacții generale care duc la formarea grupei nitril. Astfel sînt reacțiile etilen-oxidului sau ale

acetaldehidei cu acid cianhidric, care duc la etilen-cianhidrină, respectiv la lactonitril:

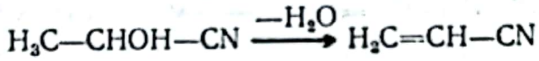




Din etilen-cianhidrină, prin deshidratare în fază lichidă într-un dizolvant inert în prezenţă de agenţi de deshidratare (de exemplu P_2O_5) [2], la temperatura de 200—350°C, sau în fază gazoasă, în prezenţă de catalizatori Al_2O_3, SiO_2 se obţine acrilonitril:



Acelaşi rezultat se obţine prin trecerea simultană a vaporilor de lactonitril şi anhidridă acetică la 300—600°C peste un catalizator [3]:



Deshidratarea s-a realizat prin încălzire cu pulberi metalice [4] sau prin distilare în prezenţă de săruri ca: $NaHSO_4$ [5], $MgSO_4$ [6], CaO [7], în mediu inert, cu temperatura de fierbere înaltă, obţinîndu-se un randament de 60—75%.

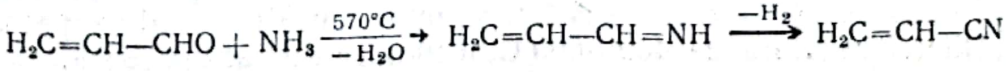
Catalizatorii uzuali de deshidratare în fază gazoasă sînt gelul de silice [5], Al_2O_3 [8] etc.

Un alt grup de reacţii prin care se formează acrilonitrilul, îl constituie reacţiile de dehidrogenare a aminelor primare.

Amestecul de vapori de alil-amină, vapori de apă şi aer trecut la temperatură înaltă peste argint fin divizat dă acrilonitril cu randament de 85—89% [10, 11]:

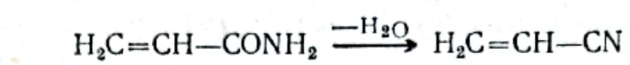
Prin dehidrogenarea alil-aminei pe un catalizator format din 10% MoO_3 şi 90% Al_2O_3 se obţine un randament în acrilonitril de 28% [12].

Dacă un amestec de vapori ai propionaldehidei sau ai acroleinei cu amoniac se încălzeşte la 550—600°C în prezenţa unui catalizator de dehidrogenare ($Al_2O_3 + Cr_2O_3$ în raportul 7 : 2), se formează ca produs intermediar aldimina corespunzătoare, care se dehidrogenează imediat cu formarea acrilonitrilului cu randament de 70% [13]:



Reacţii importante care duc la formarea acrilonitrilului sînt cele de deshidratare a amidelor acizilor carboxilici.

Acrilamida se deshidratează la 500°C în prezenţa unui catalizator (MnO), dînd acrilonitril cu randament de 67% [14, 15]:

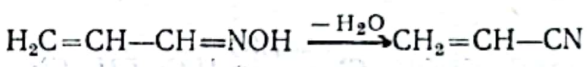


$$H_2C{=}CH{-}CONH_2 \xrightarrow{-H_2O} H_2C{=}CH{-}CN$$

Reacţia se poate realiza şi la temperatura de 150—250°C, folosind ca agent de deshidratare P_2O_5 [2].

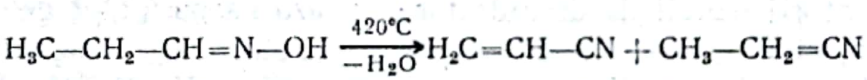
În mod analog se poate deshidrata amida acidului lactic, respectiv lactatul de amoniu, la 475—525°C în mediu de anhidridă acetică, cu randament de 73% [16].

În mod asemănător amidelor reacţionează aldoximele. Ca agent de deshidratare se foloseşte în majoritatea cazurilor anhidrida acetică. Astfel, prin deshidratarea acroleinoximei se formează acrilonitril cu randament practic cantitativ:



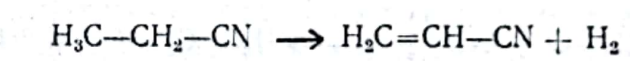
$$H_2C{=}CH{-}CH{=}NOH \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CH{-}CN$$

Se poate pleca şi de la propionaldoximă. În acest caz se lucrează la temperatură mai înaltă, în prezenţa unui catalizator de deshidratare — dehidrogenare, de exemplu bauxită cu Cr_2O_3. Se formează acrilonitril şi propionitril, care se reintroduce în ciclu [14—17]:



$$H_3C{-}CH_2{-}CH{=}N{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{420°C} H_2C{=}CH{-}CN + CH_3{-}CH_2{=}CN$$

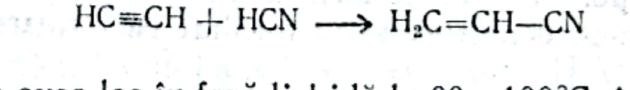
Propionitrilul se dehidrogenează necatalitic la temperaturi înalte sau catalitic în prezenţă de sulfuri de wolfram şi nichel la peste 1 000°C [9], pe catalizator de molibden [18] sau de Cr_2O_3 la 600°C:



$$H_3C{-}CH_2{-}CN \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CN + H_2$$

Acrilonitrilul se formează în numeroase reacţii de adiţie şi de condensare, cu mare importanţă industrială.

Din acetilenă şi acid cianhidric, prin adiţie directă se formează acrilonitril:



$$HC{\equiv}CH + HCN \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CN$$

Reacţia poate avea loc în fază lichidă la 60—100°C, în prezenţă de Cu_2Cl_2 în soluţie acidă sau în fază gazoasă în prezenţa cianurilor alcaline pe suport [19, 20], la temperatura de 400—600°C. Randamentul atinge 85%.

Clorura de alil oxidată în prezenţă de amoniac pe catalizator de V_2O_5 pe suport de Al_2O_3 la 380°C, dă acrilonitril cu randamente de 50% [21, 22].

Din propilenă şi amoniac prin oxidare catalitică cu oxigen se formează direct acrilonitril:

$$H_3C{-}CH{=}CH_2 + NH_3 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CN + 3H_2O$$

Reacţia se poate efectua prin intermediul acroleinei.

Acrilonitrilul se mai formează în numeroase alte reacţii, de exemplu prin piroliza hidrocarburilor alifatice şi olefinice în prezenţă de acid cianhidric, la 850—870°C [14, 23]; astfel se formează din etilenă şi acid cianhidric în tub de cuarţ:

$$H_2C{=}CH_2 + HCN \xrightarrow{850-870°C} H_2C{=}CH{-}CN + H_2$$

sau din acetilenă şi clor-cian în prezenţă de $AlCl_3$ [24]:

$$2H_2C{=}CH_2 + 2ClCN \xrightarrow{AlCl_3} H_2C{=}CH{-}CN + ClCH_2{-}CH_2{-}CN + HCl$$

Prin trecerea unui amestec de clorură de vinil şi acid cianhidric peste gel de silice la 500°C [25] se formează acrilonitril:

$$H_2C{=}CH{-}Cl + HCN \xrightarrow[SiO_2]{500°C} H_2C{=}CH{-}CN + HCl$$

De asemenea se demonstrează prin calcule termodinamice posibilitatea obţinerii acrilonitrilului prin oxidarea simultană a propanului şi amoniacului [22].

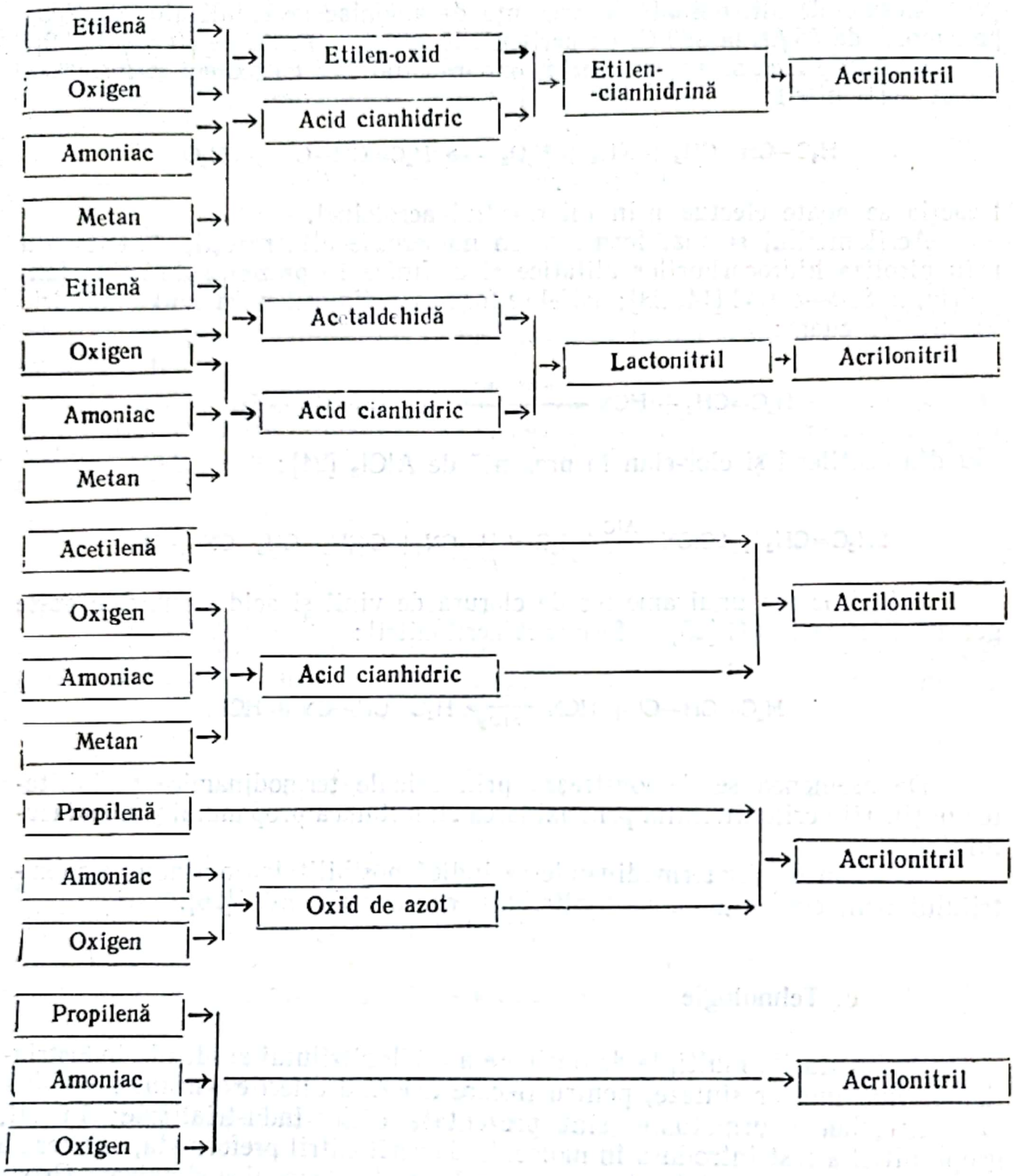
Tot prin calcul termodinamic se indică posibilitatea obţinerii acrilonitrilului prin condensarea acetonitrilului cu formaldehidă [26].

c. Tehnologie

Posibilităţile multiple de obţinere a acrilonitrilului au dus la industrializarea mai multor sinteze, pentru fiecare existînd diferite variante.

În schema următoare sînt prezentate căile industrializate; iniţial, grupa nitril a fost introdusă în molecula de acrilonitril preformată, sub formă de acid cianhidric, sintetizat preliminar din metan, amoniac şi oxigen. Grupa vinil provenea dintr-un compus care trebuia sintetizat separat (etilen-oxid, acetaldehidă). Aceste procedee au fost înlocuite de adiţia directă a acidului cianhidric la acetilenă, superioară din punct de vedere economic, chiar dacă intermediarii procedeelor anterioare se obţin prin metode moderne, aşa cum rezultă din schemă.

Scanned with OKEN Scanner



Dintre procedeele în care pe catena propilenei se transformă grupa metil în cian, varianta care folosește reacția oxidului de azot cu propilena este inferioară sintezei directe a acrilonitrilului din propilenă, amoniac și oxigen, într-o singură fază, folosind o materie primă abundentă și ieftină.

În cele ce urmează se descriu mai pe larg procedeele pe bază de acetilenă şi amonoliză oxidativă a propilenei, singurele care prezintă importanţă industrială majoră.

1) **Obţinerea acrilonitrilului din acetilenă şi acid cianhidric.** Aplicat în industrie din anul 1942, acest procedeu a fost pînă de curînd cel mai important în fabricarea acrilonitrilului. Reacţia se execută în fază lichidă în prezenţa catalizatorului Nieuwland (soluţie apoasă de $Cu_2Cl_2+NH_4Cl$) conform schemei:

$$HC{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}CN$$

Reacţia principală este însoţită de o serie de reacţii secundare. Astfel, două molecule de acetilenă se adiţionează în condiţiile reacţiei, dînd vinil-acetilena:

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

care prin adiţia încă a unei molecule de acetilenă, dă divinil-acetilenă:

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

Monovinil-acetilena poate reacţiona cu apă sau cu acid cianhidric dînd metil-vinil-cetonă:

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow H_3C{-}CO{-}CH{=}CH_2$$

respectiv 1-cian-butadiena:

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCN \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CN$$

O altă reacţie secundară este hidratarea acetilenei cu formarea acetaldehidei:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow H_3C{-}CHO$$

care poate reacţiona la rîndul ei cu acid cianhidric formînd lactonitril:

$$H_3C{-}CHO + HCN \longrightarrow H_3C{-}CHOH{-}CN$$

Alte produse secundare, care se mai formează în acest proces sînt:

— clorura de vinil prin adiţie de acid clorhidric (din compoziţia catalizatorului) la acetilenă:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CHCl$$

— cloropren prin adiţie de acid clorhidric la vinil-acetilenă:

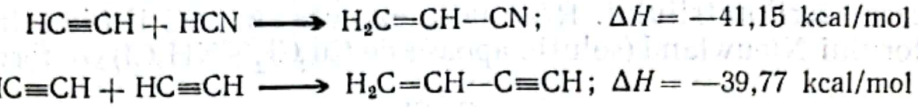
$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}ClC{=}CH_2$$

— dinitrilul acidului succinic prin adiţia unei molecule de acid cianhidric la acrilonitrilul format:

$$H_2C{=}CH{-}CN + HCN \longrightarrow NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

Întreg ansamblul de reacţii este catalizat de clorura cuproasă.

În tabela III. 44 sînt date valorile variaţiei energiei libere şi ale constantelor de echilibru la diferite temperaturi, pentru cele două reacţii concurente:



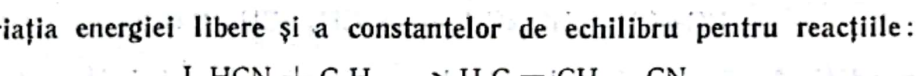
$$HC{\equiv}CH + HCN \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CN; \quad \Delta H = -41{,}15 \text{ kcal/mol}$$

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH; \quad \Delta H = -39{,}77 \text{ kcal/mol}$$

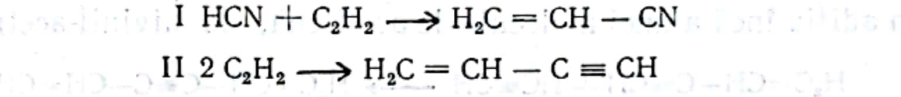
calculate din funcţiile termodinamice ale acetilenei şi acidului cianhidric [27].

Tabela III.44

Variaţia energiei libere şi a constantelor de echilibru pentru reacţiile:



$$\text{I} \quad HCN + C_2H_2 \longrightarrow H_2C = CH - CN$$



$$\text{II} \quad 2\,C_2H_2 \longrightarrow H_2C = CH - C \equiv CH$$

T°K	ΔG°, kcal/mol		lg K_p	
	I	II	I	II
298,16	-31,986	-26,900	23,4453	19,72
300	-31,932	-26,900	23,2624	19,59
400	-28,799	-23,900	15,7349	13,06
500	-25,586	-20,800	11,1835	9,09
600	-22,335	-17,800	8,1354	6,48
700	-19,065	-14,700	5,9523	4,59
800	-15,779	-11,600	4,3161	3,17
900	-12,519	- 8,500	3,0400	2,06
1 000	- 9,261	- 5,100	2,0242	1,18

Ordinele de mărime asemănătoare impun folosirea unor catalizatori selectivi. Catalizatorul Nieuwland catalizează ambele reacţii; acidul cianhidric, fiind mai solubil, se creează raporturi de concentraţii favorabile formării acrilonitrilului dar formarea vinil-acetilenei nu poate fi complet împiedicată.

Mecanismul reacţiei este asemănător celui de la sinteza vinil-acetilenei (v. Cloropren). Se presupune formarea din acid cianhidric şi clorură cuproasă a cianurii cuproase, componentă activă a sistemului catalitic, viteza de reacţie depinzînd de concentraţia de acid cianhidric în fază lichidă de catalizator sau de concentraţiile echivalente de CuCN şi HCl [28].

Catalizatorul. Se foloseşte sistemul catalitic Nieuwland, respectiv soluţia apoasă de Cu_2Cl_2 şi NH_4Cl, saturată la 40°C, care se menţine la pH 3,5 prin adăugare de acid clorhidric, pentru a obţine o conversie mai bună [29]. Soluţia catalitică are densitatea 1,55—1,6 şi conţine 65—68% substanţe solide [30]. Rolul clorurii de amoniu este de a mări solubilitatea clorurii cuproase.

În loc de clorură de amoniu se pot folosi cloruri alcaline. Compoziţii tipice ale soluţiei catalitice [31], în % greut., sînt următoarele:

I. Clorură cuproasă	39,4	II. Clorură cuproasă	40,0
Clorură de amoniu	22,5	Clorură de potasiu	15,9
Apă	34,6	Clorură de sodiu	7,8
Cupru (şpan)	2,0	Cianură de potasiu	3,5
Acid clorhidric	1,5	Apă	31,8
		Acid clorhidric	1,0

Acidul clorhidric se îndepărtează continuu din soluţia de catalizator fie sub formă de produşi secundari cloruraţi, fie prin oxidarea sărurilor cuproase la săruri cuprice datorită urmelor de oxigen. Se urmăreşte menţinerea *p*H-ului, prin adăugare intermitentă de acid clorhidric 37%, 5,5—8 l/m³ catalizator.

O problemă importantă în fabricarea acrilonitrilului după procedeul descris o constituie necesitatea regenerării soluţiei catalitice, a cărei activitate scade destul de repede prin formarea de răşini (polimeri) provocate în special de divinil-acetilena formată şi compuşi nedoriţi. Durata medie de utilizare a soluţiei este de circa 600 h, putînd ajunge şi la 4—6 săptămîni, în funcţie de puritatea acetilenei [32] şi de regimul de operare.

Regenerarea se poate efectua prin precipitarea cuprului cu zinc metalic şi transformarea lui în clorură cuproasă, sau polimerul poate fi precipitat prin diluarea soluţiei epuizate de catalizator; după filtrarea polimerului se precipită şi sărurile cuproase, care se utilizează pentru prepararea unei noi soluţii catalitice.

Se mai aplică cristalizarea şi calcinarea sării de cupru, precipitarea clorurii cuproase cu acid clorhidric şi soluţie diluată de bioxid de sulf [32, 33], îndepărtarea impurităţilor organice prin încălzirea reziduului soluţiei catalitice la circa 200°C în atmosferă oxidantă [34].

Materii prime. Condiţiile de calitate pentru acetilenă, sînt cele indicate la acetat de vinil (v. pag. 481); pentru acid cianhidric se cere o puritate de minimum 99%, cu 0,9% apă şi 0,1% stabilizator.

Condiţiile de reacţie. Acetilena şi acidul cianhidric se iau în raportul molar 10 : 1—16 : 1. Acetilena se diluează în prealabil cu azot în raportul 1 : 1. Excesul mare de acetilenă este necesar deoarece acidul cianhidric deplasează acetilena din complexul ei cu clorura cuproasă. La aceste raporturi molare, conversia acidului cianhidric este cantitativă, iar a acetilenei de 10—15%.

Temperatura de reacţie este de 80—90°C, iar presiunea în reactor de circa 2 at [30]. Temperatura indicată este determinată de necesitatea desorbţiei cît mai rapide a acrilonitrilului din amestecul de reacţie, de evitarea acumulării de produse secundare, de evitarea cristalizării componentelor catalizatorului şi de asigurarea unei viteze de reacţie satisfăcătoare. La temperaturi mai înalte desorbţia acidului cianhidric este prea rapidă şi se înregistrează pierderi prea mari de apă din sistemul catalitic. Temperatura se menţine prin injectare de abur.

Scanned with OKEN Scanner

Schema unei instalaţii industriale pentru obţinerea acrilonitrilului prin procedeul descris este reprezentată în fig. III.47.

Reactoarele sînt de tipul celor folosite la sinteza vinil-acetilenei şi cloroprenului, cu barbotarea gazului (acetilenă + azot) în soluţia de catalizator, urmărindu-se o agitare cît mai energică a mediului lichid. Spre deosebire de reactoarele de la producţia cloroprenului, la care se efectuează recircularea exterioară a catalizatorului, la sinteza acrilonitrilului prin injectarea acetilenei se obţine o recirculare interioară.

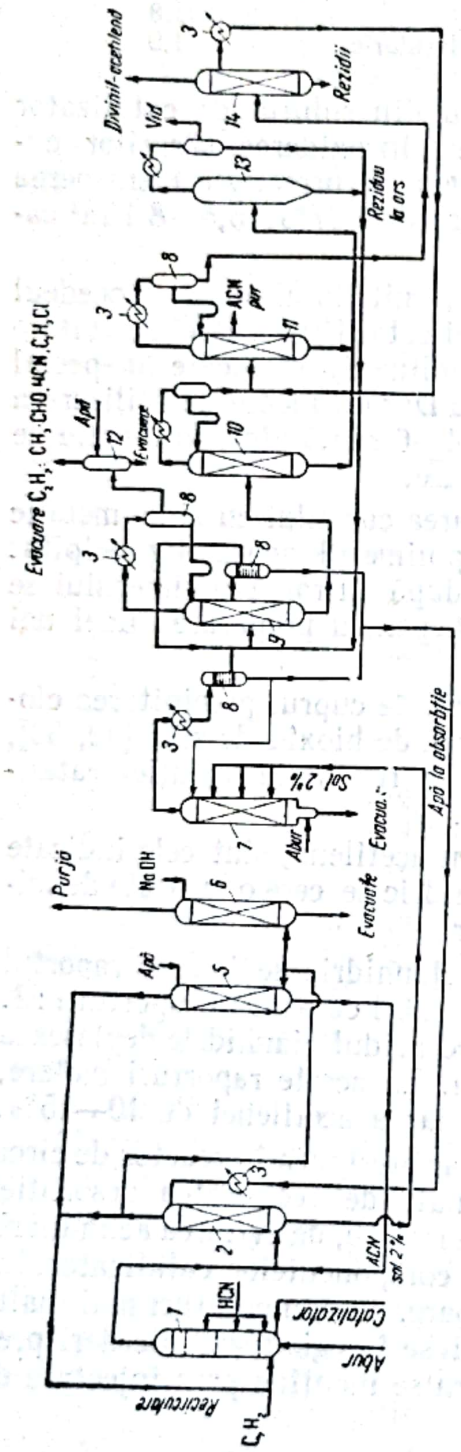


Fig. III.47. Schema instalaţiei de obţinere a acrilonitrilului din acetilenă şi acid cianhidric: *1* — reactor; *2* — coloană pentru absorbţia acidului cianhidric; *3* — schimbătoare de căldură; *4* — coloană pentru spălarea acetilenei recirculate; *5, 6* — coloane pentru îndepărtarea bioxidului de carbon; *7* — evaporator pentru soluţia de acrilonitril; *8* — separatoare de faze; *9, 10, 11* — coloane pentru rectificarea acrilonitrilului; *12* — coloană de spălare; *13* — coloană de distilare în film; *14* — coloană pentru recuperarea acrilonitrilului.

Reactorul format dintr-un vas de oţel este protejat la interior cu un strat de cauciuc acoperit cu trei straturi de cărămizi antiacide. Unul din aparatele industriale are 1,68 m diametru şi 7,5 m înălţime şi conţine 11 m³ soluţie de catalizator pe circa 2/3 din înălţime. În interior (fig. III.48) sînt dispuse trei ţevi, deschise la ambele capete, fiecare de 5,46 m lungime şi 0,4 m diametru în care este injectat gazul, provocînd astfel recircularea catalizatorului. Acidul cianhidric se introduce sub formă de soluţie de 90% în apă la 2,5 m de la bază.

Alt tip de reactor [37] constă dintr-o coloană divizată în trei secţiuni; în cea inferioară, în care se găseşte cea mai mare parte a catalizatorului se introduc acid cianhidric şi acetilenă în raport 1 : 1; în secţiunea intermediară, se introduc noi cantităţi de acetilenă pentru atingerea raportului 1 : 10, iar în cea superioară, se separă produsele de reacţie volatile de soluţia de catalizator care se recirculă.

S-a utilizat şi un reactor cu umplutură udată de soluţia de catalizator, care circulă în contracurent cu gazul. Se obţine o productivitate de circa 25 kg acrilonitril/m³ soluţie · h, scăzînd în timp pînă la

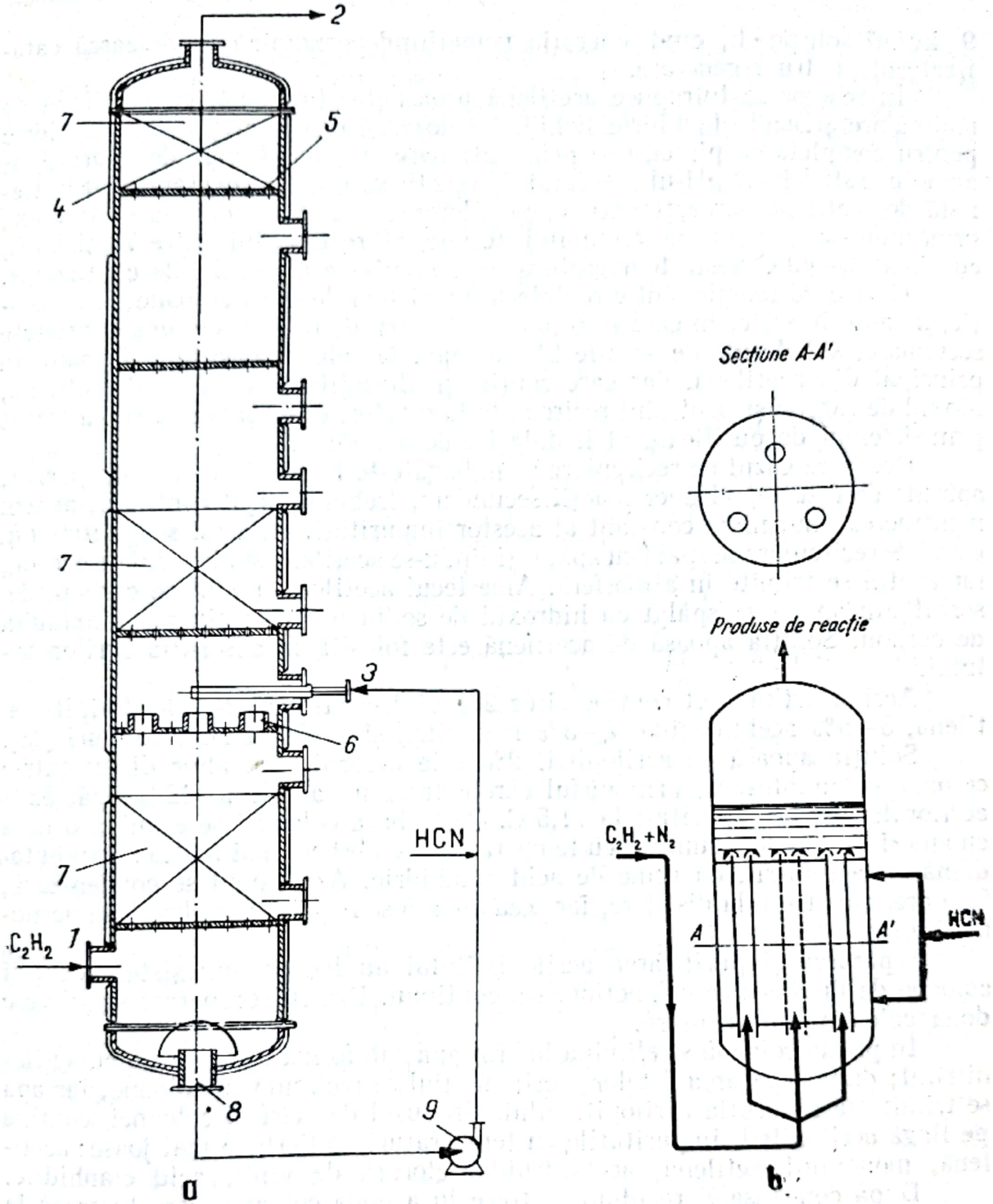


Fig. III.48. Tipuri de reactoare pentru fabricarea acrilonitrilului:
a — cu suprafața udată: *1* — intrarea acetilenei; *2* — ieșirea gazelor de reacție; *3* — intrarea soluției catalitice și a acidului cianhidric; *4* — manta de încălzire; *5* — talere pentru inele; *6* — talere pentru distribuția lichidului; *7* — umplutură; *8* — ieșirea soluției catalitice; *9* — pompă; *b* — cu barbotare.

Scanned with OKEN Scanner

9 kg/m³ soluţie · h, cînd operaţia nemaifiind economică se descarcă catalizatorul pentru regenerare.

În reactor se introduce acetilenă proaspătă, împreună cu acetilenă de recirculare şi acid cianhidric lichid. Se dozează continuu şi acid clorhidric pentru completarea pierderilor prin antrenare sau sub formă de clorură de amoniu, astfel încît *p*H-ul mediului de reacţie să rămînă constant. Apa antrenată de acetilena nereacţionată se completează sub formă de apă şi de abur, urmărindu-se menţinerea regimului termic al reactorului între 70 şi 90°C, cu circa 20—40°C peste temperatura de cristalizare a soluţiei de catalizator.

Gazele de reacţie sînt circulate la un sistem de două coloane de absorbţie, dispuse în serie, în care se reţine acrilonitrilul, însoţit de unele produse secundare, sub formă de soluţie 2% în apă. Gazele neabsorbite formate în principal din acetilenă, dar care conţin şi diacetilenă, monovinil-acetilenă, bioxid de carbon şi azot sînt recirculate la reactor, eventual după ce au trecut prin sistemul de purificare al instalaţiei de acetilenă.

Deoarece gazul de recirculare se îmbogăţeşte în bioxid de carbon şi azot, apărute ca rezultat al unor reacţii secundare, trebuie purjat continuu, pentru menţinerea unui nivel constant al acestor impurităţi. În acest scop, 10% din gazul de recirculare se spală cu apă, reţinîndu-se acetilena şi bioxidul de carbon, iar azotul se trimite în atmosferă. Amestecul acetilenă-bioxid de carbon, desorbit din apă, este spălat cu hidroxid de sodiu pentru reţinerea bioxidului de carbon. Soluţia apoasă de acetilenă este folosită la absorbţia acrilonitrilului.

Acrilonitrilul brut conţine circa 2% vinil-acetilenă, 2—3% divinil-acetilenă, 3—5% acetaldehidă, 2—3% lactonitril şi 3—5% cian-butadienă [38].

Soluţia apoasă de acrilonitril 2% este desorbită cu abur direct într-o coloană cu umplutură, prin vîrful căreia trece un azeotrop (12% apă, 88% acrilonitril) plus impurităţi la 71,5°C. Pe la baza coloanei se elimină o dată cu apa şi produsele secundare cu temperatură de fierbere mai înaltă: cian-butadienă şi lactonitril, cu urme de acid cianhidric. Azeotropul se condensează, faza organică trece la distilare, iar cea apoasă se recirculă la absorbţia acrilonitrilului.

Separarea şi purificarea acrilonitrilului au loc într-un sistem de trei coloane de distilare care funcţionează continuu. Pentru recuperare se folosesc două coloane suplimentare.

În prima coloană se elimină lateral apa sub formă de azeotrop cu acrilonitrilul; după separarea fazelor, acrilonitrilul se recirculă în coloană, iar apa se trimite la absorbţia acrilonitrilului. Produsul de vîrf al coloanei conţine pe lîngă acrilonitril, impurităţile cu temperaturi de fierbere mai joase: acetilenă, monovinil-acetilenă, acetaldehidă, clorură de vinil, acid cianhidric.

După condensare, reziduul se trece în a doua coloană, care lucrează la o presiune reziduală de 150 mm Hg, astfel încît la baza coloanei menţinută la 35°C, lactonitrilul să nu se descompună în acid cianhidric şi acetaldehidă. Produsul de vîrf, constituit din acrilonitril şi divinil-acetilenă, este trecut la cea de a treia coloană; din reziduu se recuperează acrilonitrilul prin evaporare într-o coloană de distilare în film care lucrează la 150 mm Hg.

Scanned with OKEN Scanner

Acrilonitrilul pur rezultă ca produs lateral al celei de a treia coloane. Pe la vîrful coloanei iese un amestec azeotrop format din 63% acrilonitril şi 37% divinil-acetilenă, cu temperatura de fierbere de 73,5°C, din care acrilonitrilul se recuperează într-o coloană discontinuă, lucrînd sub vid, dar fiind impurificat se recirculă la cea de a treia coloană.

Sinteza bazată pe acetilenă prezintă două probleme importante: folosirea de materii prime scumpe şi dificultăţi la purificarea acrilonitrilului.

Toate reacţiile secundare descrise consumă acetilenă şi acid cianhidric, micşorînd randamentul procesului şi impurificînd acrilonitrilul obţinut. Randamentul total în acrilonitril nu depăşeşte în general 80% faţă de acetilenă şi 85% faţă de acid cianhidric. Se indică totuşi şi randamente de 80—85% faţă de acetilenă şi de 90—95% faţă de acid cianhidric.

O parte dintre compuşii formaţi polimerizează uşor, formînd răşini şi săruri, care dezactivează catalizatorul; viteza de formare a acestora variază cu puritatea reactanţilor, cu viteza de alimentare, cu aciditatea catalizatorului şi cu alţi factori [35]. Deosebit de supărătoare, dintre impurităţile menţionate, este vinil-acetilena care polimerizează foarte uşor iniţiind şi polimerizarea acrilonitrilului; ea se îndepărtează foarte greu la purificarea monomerului brut, iar prezenţa ei în monomer determină o calitate inferioară a poliacrilonitrilului. De aceea se urmăreşte să se reducă la minimum reacţiile secundare, adăugînd la soluţia de catalizator diferite săruri, ca de exemplu: $HgCl_2$, $ZnCl_2$ [38—41] sau oxizi [42], cum şi prin menţinerea *p*H-ului soluţiei catalitice la valoarea optimă. Este importantă reducerea la maximum a conţinutului în vinil-acetilenă al gazelor recirculate pentru a controla formarea divinil-acetilenei, care prezintă pericolul provocării exploziilor.

Ca posibilităţi de purificare s-au mai indicat eliminarea impurităţilor nesaturate prezente în gazele de reacţie, prin spălarea lor cu o soluţie de clor în apă [43], reacţia acetaldehidei cu acidul cianhidric [44], separarea nitrilului acidului lactic format prin distilare sau contactare cu o soluţie apoasă de săruri de cupru sau de zinc [45], fără însă să capete aplicare industrială.

La separarea acrilonitrilului prin extracţie cu apă, la separarea sa de apă şi la rectificările ulterioare, reziduurile — conţinînd divinil-acetilenă trebuie evacuate după dizolvare în hidrocarburi.

Reacţia poate fi efectuată şi în fază de vapori în prezenţă de catalizatori formaţi din cianuri sau din alte săruri alcaline pe suport, la temperaturi de 520—580°C; această variantă nu s-a aplicat industrial.

2) **Obţinerea acrilonitrilului din propilenă şi oxid de azot.** Procedeul se bazează pe reacţia:

$$4H_2C{=}CH{-}CH_3 + 6NO \longrightarrow 4H_2C{=}CH{-}CN + 6H_2O + N_2$$

Gazele de oxidare a amoniacului, care conţin circa 15% NO şi 83—84% N_2 reacţionează cu un exces de propilenă la 400—700°C, în prezenţă de catalizatori care conţin plumb (sub formă de titanat, zirconat, stanat) [46]. Un amestec tipic de reactanţi conţine 4% NO, 12% propilenă şi 84% gaze inerte, azot şi propan; după reacţie, se îndepărtează acrilonitrilul prin absorbţie în apă.

Scanned with OKEN Scanner

Din gazele reziduale se îndepărtează o parte din gazul inert pentru a putea fi recirculat [32].

Alt catalizator este argintul depus pe gel de silice la temperatura de 460—500°C, eventual cu adaos de oxid de calciu ca promotor activ, la 420—460°C.

Procedeul (aparţinînd firmei Dupont), a constituit o variantă preliminară de folosire a propilenei ca materie primă. Deşi se pare că a fost industrializat, procedeul nu s-a extins,.

3) **Obţinerea acrilonitrilului din propilenă, amoniac şi oxigen.** Reacţia care stă la baza unor importante procedee industriale, diferind între ele în general prin catalizatorul utilizat este următoarea:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CN + 3H_2O;\ \Delta H = -123\ \text{kcal/mol}$$

Iniţial, reacţia a fost realizată în două faze:

— oxidarea cu aer a propilenei la acroleină:

$$H_3C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+O_2(aer)} H_2C{=}CH{-}CHO + H_2O$$

— reacţia acroleinei cu amoniac în prezenţă de aer, cu formarea acrilonitrilului:

$$H_2C{=}CH{-}CHO + NH_3 \xrightarrow{aer} H_2C{=}CH{-}CN + H_2O$$

Prima fază poate fi realizată printr-unul din procedeele aplicate pentru fabricarea acroleinei, de exemplu prin oxidarea în fază de vapori pe catalizator de cupru.

Pentru faza a doua se folosesc catalizatori pe bază de molibden, cele mai bune rezultate fiind obţinute cu MoO_3 pe suport de alumină modificată [35]. Reacţia are loc la 380—450°C pe catalizator MoO_3 pe suport de Al_2O_3 [48, 61].

S-a mai brevetat şi un catalizator de Sn-Sb în raportul Sn : Sb de 3 : 1 [69].

La un exces de oxigen, viteza de formare a acrilonitrilului depinde de presiunea parţială a amoniacului, cînd acroleina este în exces şi de presiunea parţială a acroleinei, cînd amoniacul este în exces.

La presiuni parţiale constante mici ale amoniacului şi acroleinei, reacţia este independentă de concentraţia oxigenului, dacă acesta se găseşte într-un exces de circa 10% mol; la concentraţii mai mici, dependenţa este aproximativ de ordinul întîi.

Se propune un mecanism de reacţie în care acroleina formează cu amoniacul un aduct echimolecular, care este apoi oxidat la acrilonitril. Prima reacţie este rapidă, iar a doua lentă şi determină viteza întregului proces. Aductul nu a fost izolat.

În fig. III.49 este reprezentată variaţia randamentului acrilonitrilului în raport cu acroleina în funcţie de timpul de contact. Catalizatorul folosit a fost 23% greut. acid molibdenic pe alumină la temperatura de 380°C. Curba devine asimptotă de la timpul de contact 0,4—0,5 s, la un randament de circa 78% faţă de carbon.

Ca produse secundare ale reacţiei se formează bioxid de carbon, acid cianhidric şi acetonitril; pe măsura folosirii catalizatorului, formarea acetonitrilului practic încetează şi conversia la acrilonitril ajunge la 90%.

Purificarea acrilonitrilului este complicată, produsul brut conţinînd acroleină, care poate da cianhidrină. Se folosesc rectificări repetate prin care se obţine un produs de puritatea necesară.

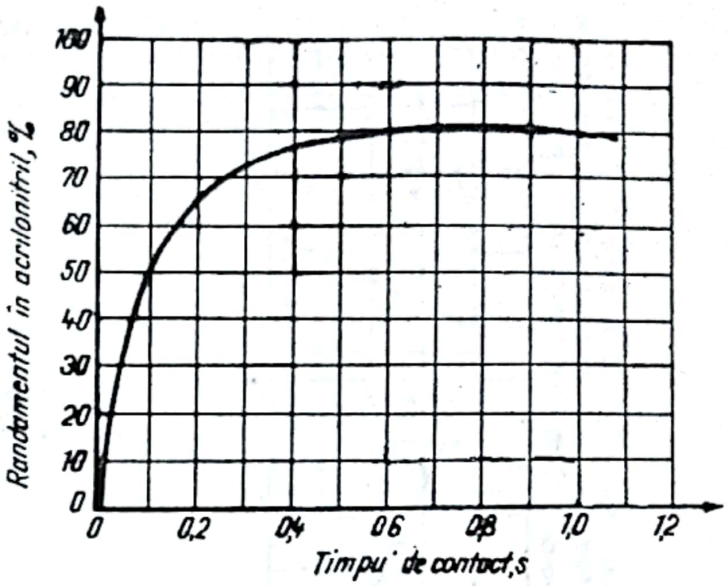


Fig. III.49. Variaţia randamentului în funcţie de timpul de contact pentru reacţia:

$$CH_2{=}CHCHO + \xrightarrow{NH_3 + {}^1/_2\,O_2} CH_2{=}CHCN + H_2O$$

Fiind realizat în două trepte, cu izolarea intermediară a acroleinei toxice, ducînd la un produs cu dificultăţi de purificare, procedeul — deşi superior celui bazat pe acetilenă — a fost înlocuit cu procedeul de amonoliză oxidativă directă, într-o singură fază, a propilenei la acrilonitril. Reacţia principală este însoţită de următoarele reacţii paralele mai importante:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CHO + H_2O$$
$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + 3NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3HCN + 6H_2O$$
$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + {}^3/_2NH_3 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow {}^3/_2CH_3{-}CN + 3H_2O$$
$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + {}^9/_2O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O$$
$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3CO + 3H_2O$$
$$NH_3 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow {}^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2O$$

Cinetica şi mecanismul reacţiei. Folosind catalizatori cu dimensiunile de 0,2—1,5 mm, reacţia decurge în domeniul cinetic, viteza de reacţie depinzînd de concentraţia propilenei [50] (fig. III.50):

$$r = kc_{C_3H_6}$$

în care: k este constanta de viteză;
c — concentraţia propilenei.

În intervalul de temperatură de 350—475°C, dependenţa constantei de viteză de temperatură (pentru un catalizator pe bază de amestec de oxizi) este ilustrată în fig. III.51 şi conduce la o energie de activare de 21 kcal/mol. Relaţia menţionată este valabilă la presiuni parţiale ale oxigenului de minimum 0,03 at [51].

Atît reacţia globală de formare a acrilonitrilului cît şi reacţia de oxidare a propilenei la acroleină decurg prin aceeaşi cinetică de ordinul 1 faţă de propilenă şi nulă faţă de oxigen la $P_{O_2} > P_{O_2\,min}$.

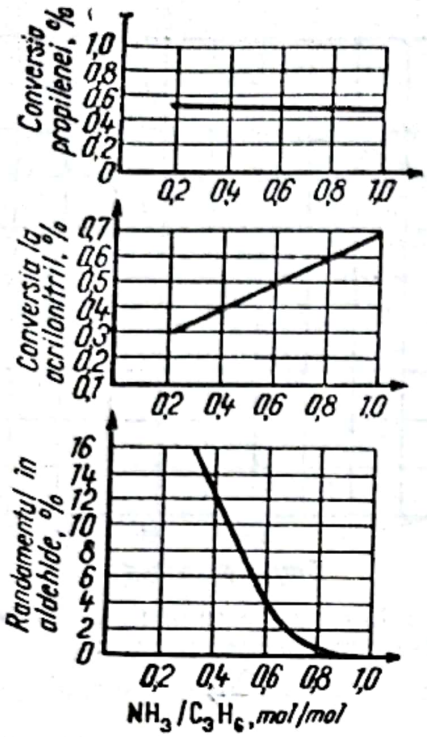


Fig. III.50. Influența raportului NH_3/C_3H_6 asupra unor caracteristici ale reacției: (C_3H_3 : O_2 : H_2O; 1:1,5: 1, 450°C, 2 s).

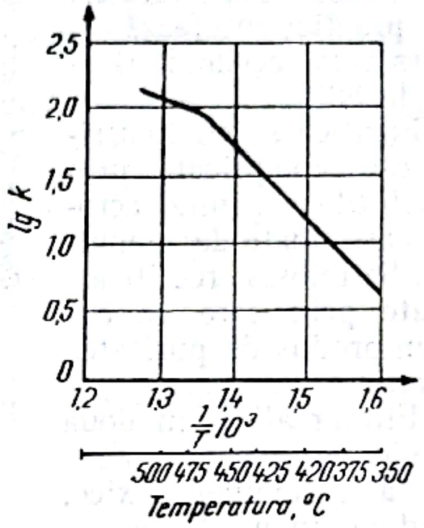
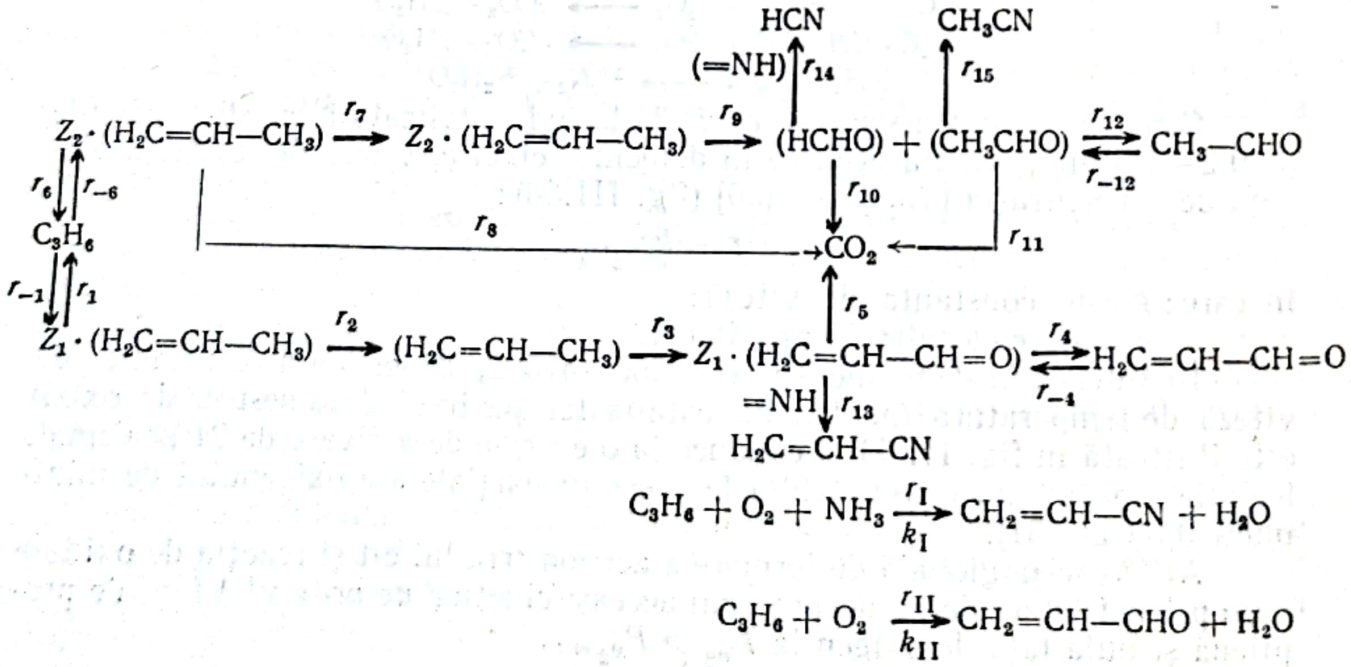


Fig. III.51. Dependența constantei de viteză a reacției de temperatură (C_3H_6: NH_3: H_2O 1:1:1; 2 s).

Ținînd seama de comportarea propilenei pe catalizator schema reacțiilor care au loc în cazul amonolizei oxidative este următoarea [92], în care speciile adsorbite sînt formulate între paranteze:



Cele două reacţii concurente, oxidarea la acroleină şi amonoliza oxidativă decurg pe centrele Z_1 pe care are loc adsorbţia propilenei cu ruperea dublei legături, ducînd la formarea prin ruperea unei legături C—H din grupa metil la radicali alilici adsorbiţi după schema [53]:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 \rightleftarrows \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} H_2C{=}CH{-}CH_2{...}H \\ \;\;|\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \;\;S_1 \qquad\qquad\qquad S_2 \end{array} \right\}}_{Z_2} \longrightarrow \underbrace{H_2C{-}CH{-}CH_2}_{S_1} + \underset{S_2}{H}$$

cu formare de complecşi π (S_1 este zona centrului activ care acceptă radicalul alilic, iar S_2 zona care acceptă hidrogenul). Pe centrele Z_2 are loc ruperea dublei legături ducînd la formarea de produse secundare.

Ceilalţi reactanţi, amoniac şi oxigen, reacţionează după schemele:

$$O_2 \underset{r_{16}}{\overset{r_{16}}{\rightleftarrows}} (O_2) \xrightarrow{r_{17}} \text{specii active}$$

$$NH_3 \underset{r_{18}}{\overset{r_{18}}{\rightleftarrows}} (NH_3) \xrightarrow[{[O_2]}]{r_{19}} (=NH)$$

explicînd apariţia produselor finale de reacţie.

După această schemă, viteza globală a reacţiei r, de transformare a propilenei este:

$$r = r_2 + r_7 + r_8$$

Viteza reacţiei de formare a acroleinei este:

$$r_{II} = \left(\frac{k_I}{1 + \lambda_2 P_{C_3H_4O}} + k_{II} \right) P_{C_3H_6}$$

în care:

$$k_I = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

$$k_{II} = \frac{k_6 (k_7 + k_8)}{k_{-6} + k_7 + k_8}$$

$$\lambda = \frac{k_{-4}}{k_4 + k_5}$$

În condiţiile amonolizei oxidative, gradul de acoperire al centrelor active (cationi de molibden) cu radicali NH, θ'_{NH}, este dat de relaţia:

$$\theta'_{NH} = \frac{k_{18}}{k_{19}} P_{NH_3} \left(1 - \frac{k_{18}}{k_{19}} P_{NH_3}\right)^{-1}$$

Din datele cinetice, rezultă că la $P_{NH_3} > (P_{NH_3 min})$, $\theta'_{NH} \approx 1$, iar

$$k_{-4} P_{C_3H_4O} \ll k_{13} \theta'_{NH}$$

arătînd formarea preferenţială a acrilonitrilului.

Viteza globală pentru reacţia de amonoliză oxidativă, capătă forma:

$$r = (k_I + k_{II}) P_{C_3H_6} = k_{III} P_{C_3H_6}$$

Viteza de formare a acrilonitrilului este:

$$r\ (\text{acrilonitril}) = k_{13} \left[\frac{k_1 k_2 P_{C_3H_6}}{(k_{-1} + k_2)\ (k_4 + k_5 + k_{13}\theta'_{NH}} + \frac{k_4 P_{C_3H_4O}}{k_4 + k_5 + k_{13}\theta'_{NH}} \right] \theta'_{NH}$$

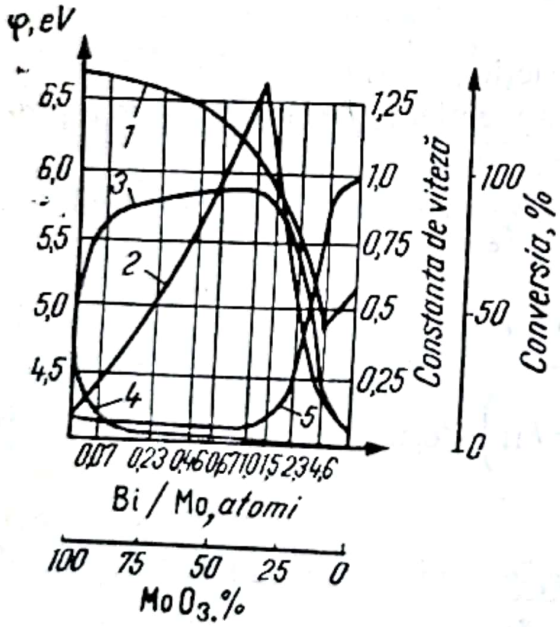


Fig. III.52. Dependenţa lucrului de ieşire al electronului şi a proprietăţii catalitice de compoziţia sistemului $MoO_3 - Bi_2O_3$:

1 — lucrul de ieşire al electronului φ; *2* — constanta vitezei brute de amonoliză; *3* — conversia la α — C_3H_6; *4* — conversia la C H N + HCN; *5* — conversiala CO_2.

În condiţiile menţionate:

$$r\ (\text{acrilonitril}) = \frac{k_1 k_2 k_{13} P_{C_3H_6}}{(k_{-1} + k_2)\ (k_4 + k_5 + k_{13})} = k_{III} P_{C_3H_6}$$

confirmîndu-se observaţiile experimentale.

Catalizatorul. Date mai complete au fost prezentate pentru sistemul $(Bi_2O_3) - (MoO_3)_y$; acest sistem formează trei compuşi definiţi, formînd faze distincte:

$$\alpha\ Bi_2O_3 \cdot 3\ MoO_3; \quad \beta\ Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3; \quad \gamma\ Bi_2O_3 \cdot MoO_3$$

În fig. III.52 este dată dependenţa proprietăţilor catalitice ale sistemului $MoO_3 - Bi_2O_3$ de compoziţia sa.

Activitatea maximă corespunde fazei β, la raport atomic Bi:Mo 1:1 [51], după cum reiese din tabelele III.45 şi III.46. Oxidul de bismut singur nu catalizează reacţia, iar MoO_3 are o selectivitate redusă.

Tabela III.45

Dependenţa desfăşurării reacţiei de compoziţia sistemului catalitic MoO_3—Bi_2O_3

Compoziţia, % greut.		Raportul atomic Bi:Mo	Densitatea (cu picnometrul) g/cm³	Suprafaţa specifică m²/g	Conversia totală %			Gradul de transformare, raportat la C_3H_6 reacţionat							Viteza totală de transformare a C_3H_8 $r_1 \cdot 10^2$ $\frac{lC_3H_6}{g \cdot h}$	$r_1/P_{C_3H_6}$ $\frac{lC_3H_6}{g \cdot h \cdot at.}$	$r_1/P_{C_3H_6}$ $\frac{l\ C_3H_6}{m^2 \cdot h \cdot at.}$
MoO_3	Bi_2O_3				C_3H_6	NH_3	O_2	C_3H_3N	C_3H_4O	CH_3CN	HCN	CO_2	Aminonitrili saturaţi	Răşini			
100	0	0	4,50	2,0	15,7	64,0	40,8	21,2	14,9	15,1	10,5	7,2	10,8	21,0	1,8	0,2	0,1
95	5	0,04	4,61	2,2	20,0	63,0	37,5	29,1	2,6	11,5	5,4	5,6	33,0	13,0	3,7	0,4	0,2
90	10	0,07	4,84	2,8	43,5	73,5	60,7	60,5	3,0	4,2	3,5	5,4	16,1	7,0	4,1	0,8	0,3
72	28	0,23	5,32	2,3	55,2	81	72,2	65,3	—	4,4	3,4	6,2	4,9	16,2	5,3	1,2	0,5
57	43	0,46	5,85	2,5	54,9	85	70,5	71,1	—	3,6	2,4	4,7	2,7	15,8	9,0	2,0	0,8
48	52	0,67	6,17	2,8	62,5	81,5	75,3	71,4	—	2,5	1,7	5,0	6,4	13,1	6,2	2,8	1
40	60	0,92	6,76	2,5	66,4	84,3	73,3	71,4	0,7	2,0	2,1	4,8	5,7	13,5	9,5	2,9	1,2
35	65	1,15	6,93	2,9	68,7	80,3	70,3	72	0,8	1,5	0,8	5,6	7,3	11,9	11,8	3,9	1,3
23	71	1,51	7,06	3,4	67,5	73,4	70,8	72,4	—	2,8	0,4	9,0	5,5	10,0	11,3	3,7	1,1
20	80	2,30	7,66	4,2	47,9	71,2	85,6	49,6	—	2,3	0,1	30,2	10,4	6,8	11,7	2,2	0,5
10	90	4,60	8,26	2,6	17	53,3	66,7	4,3	—	1,3	0,5	88,8	—	5,9	3,2	0,4	0,14
5	95	9,20	8,79	2,4	16,0	49,5	64,5	1,4	—	0,1	0,6	92,5	4,1	1,6	2,0	0,2	0,08
0	100	—	8,87	1,9	8,8	17,5	37,5	0	—	—	0,6	89,0	10,4	—	1,0	0,1	0,06

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III.46

Constante cinetice pentru reacţiile de formare a acrilonitrilului, bioxidului de carbon şi acidului clorhidric

Componentele	Energia de activare, kcal/mol						Factorul preexponenţial al ecuaţiei Arrhenius					
	Bi_2O_3 $3MoO_3$		$Bi_2O_3 2MoO_3$		Bi_2O_3 MoO_3		$Bi_2O_3 3MoO_3$		$Bi_2O_3 2MoO_3$		$Bi_2O_3 MoO_3$	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Acrilonitril	19,0	18,0	19,0	17,0	19,0	20,0	4,6	4,5	4,8	4,2	4,0	—
CO_2	24,0	23,0	24,0	23,0	24,0	25,0	5,2	4,7	5,1	4,7	4,5	4,8
HCN	38,0	38,0	40,0	38,0	38,0	40,0	9,4	9,2	9,3	9,2	9,1	9,5

În fig. III. 53 se dă variaţia logaritmului constantei de viteză a formării acrilonitrilului şi bioxidului de carbon pe cele trei faze [54], iar în fig. III. 54 a formării acidului cianhidric, la diferite temperaturi.

Deşi în literatura de brevete se dau numeroase informaţii asupra ridicării activităţii catalitice prin adaosuri de PO_4^{3-}[55—56], de BO_3^{3-}[57], de oxizi de metale alcaline [10, 11], studiile cinetice amănunţite nu confirmă aceste afirmaţii.

Adăugarea de CaO, Li_2O, BaO determină trecerea fazei β în α (la 0,2—2% atomi); ionii de Cl^-, SO_4^{2-} nu modifică reţeaua cristalină.

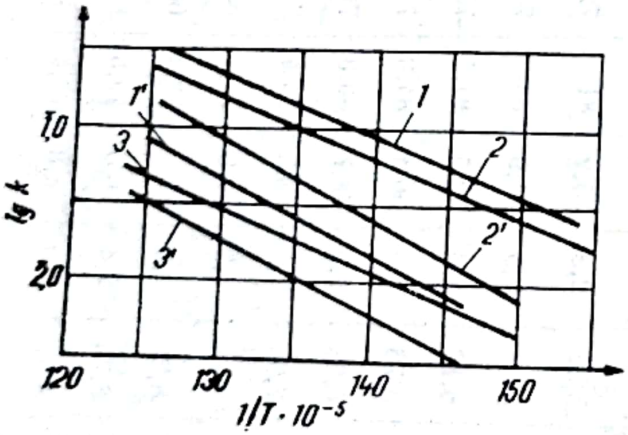


Fig. III.53. Dependenţa de temperatură a logaritmului constantei de viteză la formarea acrilonitrilului şi a bioxidului de carbon:

faza	α	β	γ
acrilonitril	1	2	3
bioxid de carbon	1'	2'	3'

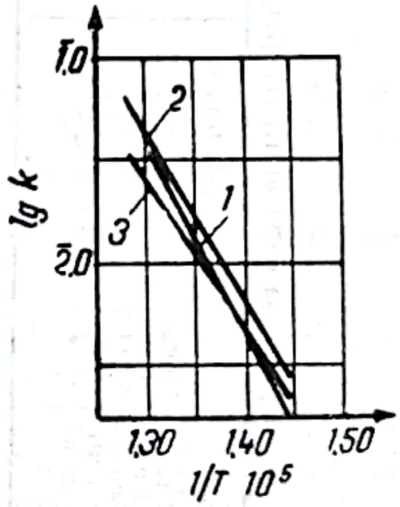


Fig. III.54. Dependenţa de temperatură a logaritmului constantei de viteză la formarea acidului cianhidric, pentru cele trei faze ale sistemului MoO_3-Bi_2O_3: *1*-β; *2*-α; *3*-γ.

În tabela III. 47 se dau constantele de viteză la formarea acrilonitrilului la 440 şi 480°C, pe catalizatori cu diferite adaosuri.

Tabela III.47

Influenţa adaosurilor asupra activităţii catalitice a molibdatului de bismut

Adaosul	Constanta de viteză k, $min^{-1} \cdot m^{-2} \cdot 10^{-2}$						Selectivitatea, %	
	Acrilonitril		Bioxid de carbon		HCN			
	440°C	480°C	440°C	480°C	440°C	480°C	440°C	480°C
—	9,2	15,0	1,4	3,0	0,3	2,2	84,0	75,0
K_2O	3,8	6,0	1,2	1,4	0,2	1,1	64,0	71,0
Li_2O	4,0	6,2	1,4	1,6	0,3	1,2	69,0	68,0
BaO	3,6	6,1	1,4	1,8	0,5	1,5	66,0	67,0
Al_2O_3	9,2	13,6	1,4	2,9	0,3	1,2	84,0	77,0
Fe_2O_3	8,5	13,0	1,0	2,9	0,5	1,2	83,0	77,0
Co_2O_3	7,0	13,6	1,4	2,2	0,5	0,9	79,0	80,0
NiO	—	12,5	—	2,7	—	0,9	—	75,0
CuO	8,2	15,5	1,0	2,9	0,2	1,2	86,0	78,0
SO_4^{2-}	8,2	14,0	1,1	2,6	0,2	0,7	86,0	82,0
PO_4^{3-}	6,3	13,0	1,2	2,5	0,6	1,5	78,0	77,0
Cl^-	10,3	16,5	0,6	1,1	0,4	0,9	91,0	89,0

Introducerea de Al, Fe, Co, Cu, nu influenţează activitatea catalizatorului.

În tabela III. 48 se dau energiile de activare şi factorul preexponenţial pentru formarea acrilonitrilului, a bioxidului de carbon şi a acidului cianhidric în prezenţă de diferite adaosuri.

Tabela III.48

Energia de activare şi logaritmul factorului preexponenţial al reacţiei de amonoliză oxidativă a propilenei pe molibdat de bismut cu diferite adaosuri

Componentele	Energia de activare, kcal/mol							Logaritmul factorului preexponenţial						
	Fără adaos	Adaosul						Fără adaos	Adaosul					
		LiO_2	BaO	Ca_2O_3	SO_4^{-2}	PO_4^{3-}	Cl^-		Li_2O	BaO	Ca_2O_3	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^-
Acrilonitril	19,0	18,0	19,0	19,0	18,0	20,0	18,0	4,8	4,1	4,3	4,6	4,3	4,9	4,5
CO_2	23,0	10,0	11,0	20,0	17,0	23,0	15,0	5,1	1,0	1,5	4,1	3,3	5,1	2,4
HCN	38,0	34,0	29,0	28,0	34,0	37,0	30,0	9,4	7,9	6,6	6,3	7,8	8,9	6,8

Scanned with OKEN Scanner

Ionii alcalini, alcalino-pămîntoşi, cu Co, cu Ni, PO_4^{3-} determină trecerea fazei β în α. Constanta de formare a acrilonitrilului scade la introducerea PO_4^{3-} cu 25%.

Se poate regla cu adaosuri, selectivitatea catalizatorului între 66—88%.

Nici wolframaţii de bismut nu au o activitate superioară sistemului Mo-Bi [60], după cum reiese din tabelele III. 49 şi III. 50.

Tabela III.49

Activitatea catalitică a sistemului WO_3-Bi_2O_3

480°C, 0,7 s, 10,1% C_6H_6; 10,2% NH_3; 15,6% O_2; 4,3% vapori de apă; 60,3% N_2

Formula	Faza	Compoziţia produsului de reacţie, %				k, $min^{-1} \cdot m^{-3} \cdot 10^{-2}$				Selectivitatea %
		Acrilonitril	CO_2	CO	HCN	Acrilonitril	CO_2	CO	HCN	
$Bi_2O_3 \cdot 5WO_3$	$WO_3+\alpha$	2,3	3,3	1,4	0,75	4,3	1,6	0,7	0,3	60,0
$Bi_2O_3 \cdot 3WO_3$	$\alpha+WO_3$	1,7	2,0	0,9	0,50	5,1	1,9	0,9	0,5	62,0
$Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$ (calculat la 600°C)	α	1,7	1,8	0,85	0,40	6,6	2,1	0,9	0,4	65,0
$Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$	$\alpha+\gamma$	1,4	2,1	0,85	0,30	5,4	2,3	1,0	0,4	58,0
$Bi_2O_3 \cdot WO_3$	γ	1,4	2,75	1,0	0,25	3,8	2,6	1,0	0,2	50,0

Tabela III.50

Comparaţie între activitatea catalitică a $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ şi $Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$

Adaosul	k, $min^{-1} \cdot m^{-2} \cdot 10^{-2}$				Selectivitatea %	Energia de activare kcal/mol				Logaritmul factorului preexponenţial			
	Acrilonitril	CO_2	CO	HCN		Acrilonitril	CO_2	CO	HCN	Acrilonitril	CO_2	CO	HCN
$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ (β)	16,6	3,2	—	2,2	76,0	19,0	23,0	—	38,0	4,8	5,1	—	9,3
$Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$ (α)	6,6	2,1	1,00	0,5	65,0	25,0	23,0	26,0	27,0	6,0	5,1	5,4	5,3

Dată fiind importanţa procedeului, s-au elaborat numeroase variante, diferind în special prin natura catalizatorului. Din literatura de brevete, în tabela III. 51 au fost selectate cîteva informaţii privind aceste variante.

Condiţiile de reacţie. În timp ce conversia totală a propilenei nu depinde de raportul molar $NH_3:C_3H_6$, conversia la acrilonitril creşte sensibil cu acest

Tabela III.51

Tipuri de catalizatori folosiţi la sinteza acrilonitrilului

Catalizatorul	Condiţii	Procedeul	Bibliografie
Molibdaţi şi fosfomolibdaţi de Bi, Sn, Sb; fosfowolframaţi, oxizi de Sb şi U pe SiO_2 cu activatori (alţi oxizi 1—10%: Bi, Sn, B, Mg etc.) în loc de U, Fe	Se adaugă 0,01—0,2% mol. HCN	Sohio – S.U.A	[61—65]
Fosfaţi sau fosfoboraţi de Ti, Mn, Co, Bi etc.	Raport C_3H_6: NH_3: O_2: H_2O = =1: 0,2–3: 0,5–5: 0,5—10 400—600°C	Bayer – R.F.G.	[72]
Oxizi de molibden şi cobalt pe Al_2O_3 sau SiO_2, eventual cu TeO_2, oxizi de Sn şi Sb	Strat fix sau pseudofluid Raport C_3H_6: NH_3: aer = = 1: 2: 47 300°C	Distillers — Anglia	[54, 66–71]
Oxizi de V, Sn, Sb eventual fosfaţi	—	Knapsack-Griesheim-R.F.G.	[73]
Molibdaţi de Sn	—	BASF – R.F.G.	[74]
Oxizi de V şi Sn			
Oxizi de W şi Te, eventual fosfowolframaţi	—	Toyo – Japonia	[58,75]
Oxizi de Mo, V, Bi pe diatomit	Raport C_3H_6: NH_3: aer: apă = = 1: 1: 7,5 : 15 510°C	SNAM – Italia	[76]
Fosfomolibdat de Bi pe SiO_2	Strat fix 400—520°C	Oesterreichische Stickstoffwerke AG	[77]
Fosfaţi de Fe, Bi	Raport C_3H_6: O_2: NH_3: abur: inert 2: 3: 2: 2: 12 490°C	Shell – Olanda	[78]
Oxizi de Bi şi W	—	—	[79]

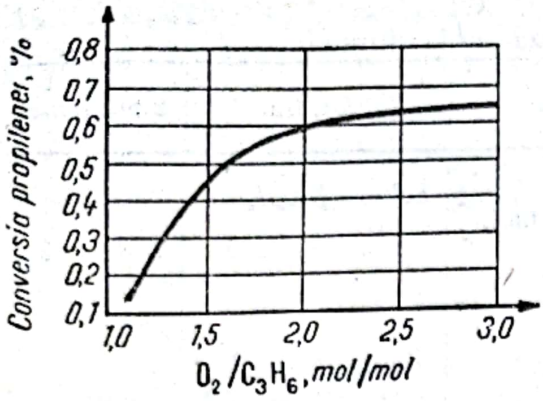


Fig. III.55. Influența conținutului în propilenă al materiei prime asupra conversiei (C_3H_6: NH_3: H_2O 1 : 1 : 1, 450°C, 2 s).

raport (v. fig. III.50) și în limite mai strînse, cu raportul O_2 : C_3H_6 (fig. III.55). Sub o valoare minimă de 1,5 a raportului O_2 : C_3H_6, are loc o pierdere a activității catalizatorului, oxidarea începînd să aibă loc pe seama oxigenului din rețea.

Pe măsura ridicării temperaturii, constanta de viteză a reacției crește; în jurul a 450°C conversia totală a propilenei se plafonează la circa 70% și la o conversie la acrilonitril de circa 65—68% (tabela III. 52).

Reacția, puternic exotermă, este controlată prin diluarea reactanților cu vapori de apă, avînd rol și în protejarea catalizatorului.

Pentru un sistem catalitic bismut — vanadiu — molibden, la 520°C și la un raport propilenă : amoniac : aer : apă de 1 : 1, 1 : 8 : 20, la o viteză de volum a propilenei de 15 h^{-1} se obține o conversie de 76% la acrilonitril, de 5% la acetonitril și de 11% la acid cianhidric [81].

În fig. III. 56 este dată influența temperaturii de reacție asupra conversiei, iar în fig. III.57 influența vitezei de volum a propilenei. Din

Tabela III.52

Dependența conversiei de temperatură
C_3H_6 : NH_3 : O_2 (aer) : H_2O
1 : 1 : 1,8 : 1

Temperatura, °C	Conversia propilenei, %	Conversia la acrilonitril, %
350	3	0
400	20	28
430	50	50
440	68	65
450	70	68
500	70	60

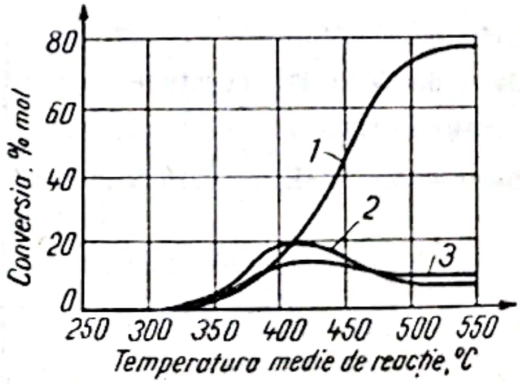


Fig. III.56. Variația conversiei la acrilonitril și acid cianhidric în funcție de temperatura medie de reacție:

1 — conversia la acrilonitril; *2* — conversia la acetonitril; *3* — conversia la acid cianhidric.

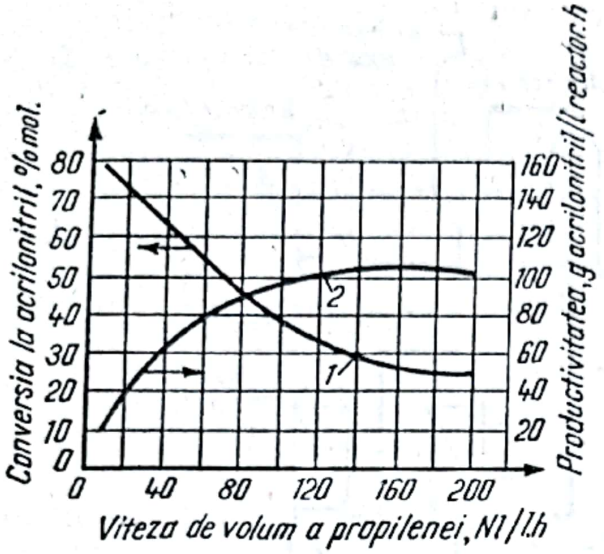


Fig. III.57. Variaţia conversiei la acrilonitril şi a productivităţii în funcţie de viteza de volum:

1 — conversia; *2* — productivitatea.

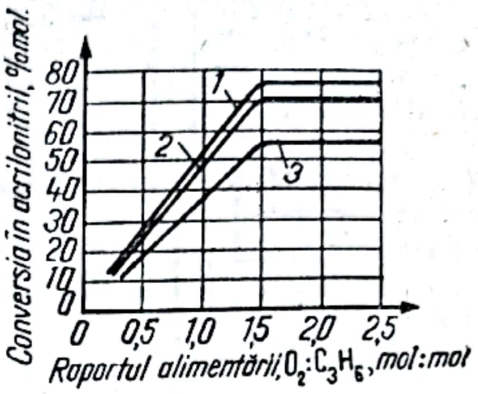


Fig. III.58. Variaţia conversiei acrilonitrilului în funcţie de raportul molar de alimentare oxigen: propilenă:

1 — viteza de volum 11 Nl/l · h; *2* — viteza de volum 22 Nl/l · h; *3* — viteza de volum 46 Nl/l · h.

fig. III. 58 reiese că peste raportul molar O_2 : C_3H_6 de 1,5, conversia la acrilonitril nu este influenţată.

Se poate folosi propilenă diluată (pînă la 30% greut.), considerente locale (economicitatea separării prealabile reacţiei a amestecului propan-propilenă, faţă de separarea propanului nereacţionat din gazele de reacţie) conducînd la alegerea concentraţiei optime. Conţinutul în hidrocarburi C_2 nu influenţează, dar conţinutul în hidrocarburi C_4 trebuie să fie cît mai mic, deoarece duce la impurităţi greu de separat. Sulful nu constituie otravă în sensul uzual pentru catalizator, dar formează depozite de sulfaţi care îl dezactivează treptat.

În general, pentru a putea fi folosită, propilena trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

Conţinutul în propilenă, % greut.	min. 30
Conţinutul în etilenă, % greut.	max. 5
Conţinutul în butilenă, % greut.	max. 0,1
Conţinutul în metil-acetilenă, alenă, butadienă (combinate), % greut.	max. 0,75
Conţinutul în sulf ca H_2S, p.p.m.	max. 10
Conţinutul în hidrocarburi saturate, H_2, O_2, CO_2, CO, H_2O	nespecificat.

Amoniacul sintetic anhidru industrial poate fi folosit fără purificare suplimentară.

Schema instalaţiei industriale pentru sinteza acrilonitrilului prin procedeul Sohio este reprezentată în fig. III. 59 [82, 83].

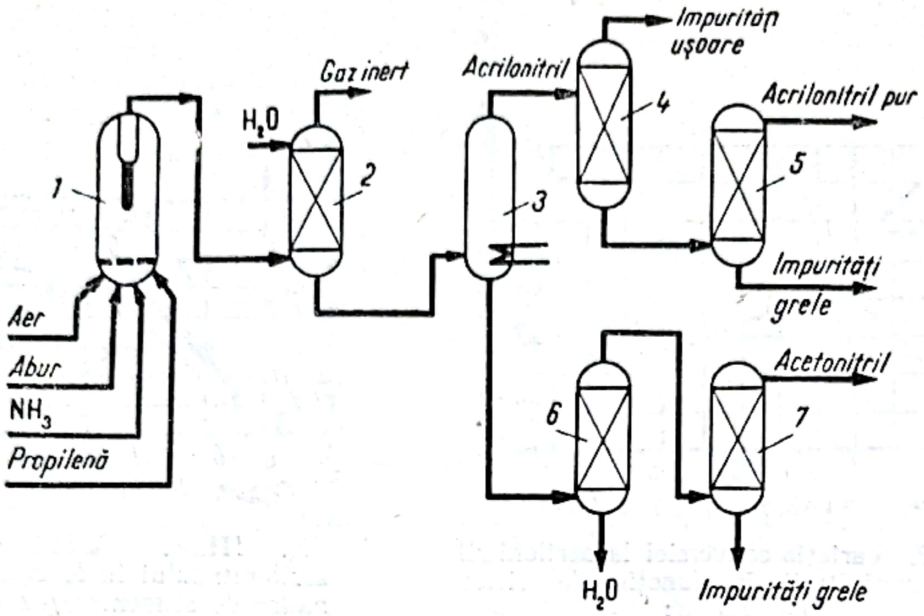


Fig. III.59. Schema instalaţiei pentru obţinerea acrilonitrilului prin procedeul Sohio:

1 — reactor cu strat fluidizat; *2* — coloană de absorbţie; *3* — coloană de desorbţie; *4,5* — coloane de rectificare a acrilonitrilului; *6,7* — coloane de rectificare a acetonitrilului.

Aerul, saturat cu apă şi cu amestecul de propilenă şi amoniac, preîncălzit, este introdus în reactor, care lucrează la 460°C şi 0,5—2 at. Timpul de contact este de cîteva secunde. Căldura exotermă de reacţie se recuperează sub formă de abur saturat de 12—15 at.

Gazele de reacţie, conţinînd acrilonitril, reactanţi netransformaţi şi produşi secundari (acid cianhidric, acetonitril, arcoleină şi alte aldehide, acizi organici, azot, apă, bioxid de carbon) se răcesc şi se spală cu acid sulfuric, recuperîndu-se amoniacul ca sulfat de amoniu. Gazele libere de amoniac se spală cu apă la 15°C pentru reţinerea acrilonitrilului şi a altor componente solubile, inertele şi excesul de propilenă fiind evacuate.

Soluţia apoasă de acrilonitril este desorbită la cald la un timp de reţinere minim, apa fiind recirculată la absorbţie sau la saturarea aerului, iar o parte purjată. Condensatul coloanei de desorbţie este condensat şi separat în faze.

Din faza organică, conţinînd în principal acrilonitril, se elimină aldehidele prin reacţie cu acidul cianhidric prezent; excesul de acid cianhidric este îndepărtat prin distilare, recuperîndu-se într-o concentraţie suficientă pentru utilizările uzuale. O dată cu acidul cianhidric distilă şi azeotropul acrilonitril-apă, care se condensează şi se separă în faze. Faza organică, formată din acrilonitril este trimisă la rectificare. Reziduul coloanei de acid cianhidric se concentrează în vid pentru separarea cianhidrinelor.

Faza organică de acrilonitril se distilă extractiv cu apă; ca produs de bază se separă un extract apos de acetonitril, prin vîrful coloanei evacuîndu-se un azeotrop acrilonitril-apă, care se condensează şi se separă în faze.

Faza conţinînd acrilonitrilul se supune rectificării în coloane succesive după schema asemănătoare cu cea expusă la separarea acrilonitrilului rezultat prin procedeul C_2H_2—HCN.

În condiţiile procedeului, pentru 1 kg propilenă alimentată se obţin 0,8—1,0 kg acrilonitril, 0,02—0,11 kg acetonitril şi 0,08—0,13 kg HCN.

În fig. III. 60 este reprezentată schema unei instalaţii pe baza procedeului SNAM (Italia), care realizează reacţia la 400—500°C şi la presiune atmosferică, la raport propilenă : amoniac : oxigen de 1 : 1 : 1,5, în reactor cu strat fix de catalizator.

Se lucrează cu reactoare formate din fascicule multitubulare de ţevi cu diametru mic (30 x 25 mm), pentru a controla cît mai exact căldura de reacţie. Fasciculele sînt imersate într-o baie de săruri topite după un sistem asemănător cu cel practicat la anhidrida ftalică.

Acrilonitrilul provenit de la amonoliza oxidativă se separă prin absorbţie în apă [89] după răcire şi spălare cu o soluţie acidă [90] pentru eliminarea amoniacului. Prin distilare se obţine fracţiunea organică, în principal acrilonitril şi acid cianhidric care se supun purificării ulterioare.

Acrilonitrilul brut obţinut în acest procedeu poate să aibă următoarea compoziţie:

acrilonitril, % greut.	90,0
acetonitril, % greut.	5,5
acid cianhidric (total), % greut.	1,1
apă, % greut.	3,1
acetonă, % greut.	0,2
acroleină, p.p.m.	600
acetaldehidă, p.p.m.	50
propionitril, p.p.m.	300

Acrilonitrilul se purifică prin mai multe distilări; de la prima distilare se scoate acidul cianhidric ca produs de vîrf, iar de la a doua distilare se separă cianhidrinele ca produse de bază.

Produsul din care s-au îndepărtat acidul cianhidric şi cianhidrinele se supune distilării extractive cu apă şi cu un dizolvant organic, de exemplu acetofenonă [91—93], într-o coloană cu circa 20 talere teoretice; se obţine azeotropul acrilonitril-apă, care se separă într-o fază apoasă ce se recirculă şi o fază organică cu următoarea compoziţie aproximativă:

acrilonitril, % greut.	96,8
apă, % greut.	3,1
acetonă, p.p.m.	200
acroleină, p.p.m.	50
propionitril, p.p.m.	100
acetonitril, p.p.m.	120
acid cianhidric, p.p.m.	5

La baza coloanei se separă o fază de acetofenonă-apă şi o fază acetonitril-apă, din care se poate recupera acetonitrilul.

Acetonitrilul purificat prin distilare are o concentraţie de 98—99%, iar acidul cianhidric recuperat are o concentraţie de 99,5%, cu 0,5% apă, utilizabil la producţia acetoncianhidrinei şi cianurilor.

Scanned with OKEN Scanner

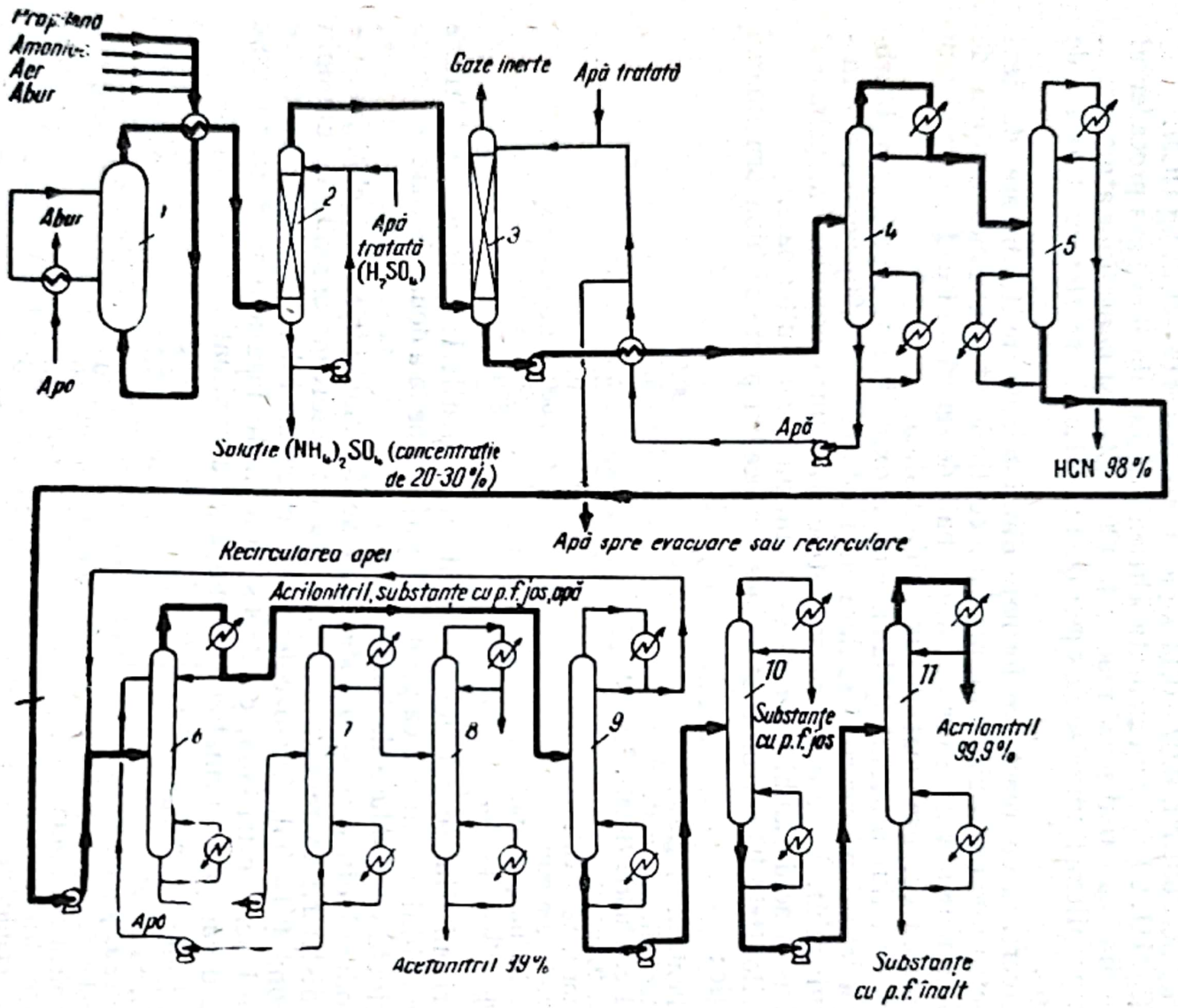


Fig. III.60. Schema instalației de obținere a acrilonitrilului prin procedeul SNAM:
1 — reactor; *2* — coloană de neutralizare pentru amoniac; *3* — coloană de absorbție; *4* — coloană de desorbție; *5* — coloană de rectificare a acidului cianhidric; *6,7* — coloane de distilare extractivă; *8* — coloană de separare a acetonitrilului; *9* — coloană de deshidratare; *10, 11* — coloane de rectificare a acetonitrilului.

Scanned with OKEN Scanner

Purificarea finală se realizează printr-o distilare într-o coloană cu circa 25 talere teoretice.

S-a mai propus purificarea printr-o serie de distilări: în prima coloană, care funcţionează la presiune atmosferică sau la 150 mmHg, se separă impurităţile uşor volatile; în a doua coloană cu 100 talere teoretice, la 100—150 mmHg, se separă acetonitrilul în bază; a treia distilare, de asemenea la 150 mmHg şi într-o coloană cu circa 50 talere teoretice separă acroleina ca azeotrop ternar cu apă şi acrilonitril, iar din bază se separă acrilonitril pur [94].

4) **Obţinerea acrilonitrilului din acetaldehidă şi acid cianhidric.** Un anumit interes, legat de obţinerea mai economică a acetaldehidei din etilenă prezintă procedeul Knapsack-Griesheim.

Procedeul comportă două faze: în prima fază se obţine lactonitrilul prin reacţia dintre acetaldehidă şi acid cianhidric în prezenţă de hidroxid de sodiu 20%, la *p*H 7,0—7,5, într-un reactor cu agitare intensă şi răcire eficace pentru a menţine temperatura la 10—18°C, reacţia fiind exotermă:

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3CHOH{-}CN; \qquad \Delta H = -7{,}66 \text{ kcal/mol.}$$

Randamentul în lactonitril se ridică la 95—97%. Produsul brut conţine de obicei 97—98% lactonitril, 0,5—1% apă, acid cianhidric şi acetaldehidă şi poate fi utilizat direct în faza următoare.

În faza a doua a procesului, lactonitrilul se amestecă cu acid fosforic 80—85% în raportul molar 8 : 1 şi se injectează în reactor, unde amestecul se încălzeşte într-o fracţiune de secundă la 600—700°C în contact cu gaze de combustie cu temperaturi înalte. Aceste gaze, care intră în cuptor cu temperatura de 1 000—1 500°C, se obţin prin arderea gazului combustibil cu 90% din cantitatea teoretică de aer.

Presiunea în reactor este de 100 mmHg, iar timpul de staţionare în zonă, 1—2 s [4] pînă la 5 s. Prin acest mod de lucru, circa 75% din lactonitrilul introdus se deshidratează în acrilonitril, iar din rest cea mai mare parte se scindează în acetaldehidă şi acid cianhidric şi circa 2—4% se saponifică în acid lactic şi fosfat de amoniu.

La ieşirea din zona caldă, gazele de reacţie sînt răcite brusc la 50°C prin injectarea unei soluţii de H_3PO_4 30% (concentraţia condensatului provenit din zona de reacţie) pentru a condensa vaporii de apă împreună cu acidul fosforic. Gazele necondensate conţin circa 6% vol. acrilonitril, 2% HCN şi 2% acetaldehidă. Acidul cianhidric şi acetaldehida se îndepărtează prin spălare cu lactonitril într-un reactor special pentru recombinarea şi reintroducerea în cuptorul de reacţie. Acrilonitrilul se recuperează prin spălare cu apă, obţinîndu-se o soluţie de 2—3% concentraţie, din care acrilonitrilul se recuperează prin desorbţie cu abur. Acrilonitrilul brut se rectifică în două coloane; din prima coloană se scoate apă şi mici cantităţi de lactonitril, acetaldehidă şi acid cianhidric, iar din coloana a doua se obţine acrilonitril de 99,4% puritate, bun pentru polimerizare. În bază rămîne un reziduu, reprezentînd 2,5—3% din producţia de acrilonitril.

Scanned with OKEN Scanner

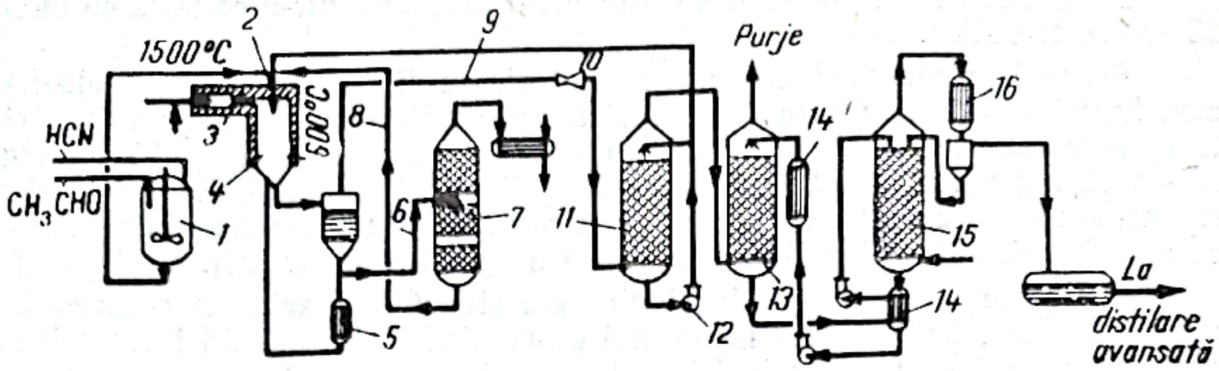


Fig. III.61. Schema instalației de obținere a acrilonitrilului prin procedeul Knapsack: *1* — vas de amestecare; *2* — duză; *3* — reactor; *4* — cameră de ardere; *5* — răcitor; *6* — conductă cu filtru la coloana de distilare; *7* — coloană de distilare ; *8* — conductă retur acid fosforic; *9* — conductă la aparatul Venturi; *10* — spălător tip Venturi; *11* — turn de spălare; *12* — pompă; *13* — turn de spălare a acrilonitrilului; *14* — schimbătoare de căldură; *15* — coloană de desorbție și de regenerare; *16* — vas de reflux.

Soluția de acid fosforic de circa 30% concentrație, rezultată la condensare, se utilizează pentru răcirea gazelor de reacție, și după reconcentrare pînă la 80—85% H_3PO_4, se reintroduce în reacție.

Schema instalației de obținere a acrilonitrilului este reprezentată în fig. III.61 [85], iar cea de purificare în fig. III.62. Randamentul în acrilonitril este de circa 90% față de acetaldehidă și 92% față de acid cianhidric.

Deși consumul de materii prime este cu circa 10% mai mic, iar randamentul cu circa 10—15% mai mare decît în procedeul cu acetilenă-acid cianhidric [98], procedeul nu s-a extins din cauza dezvoltării sintezei bazate pe propilenă.

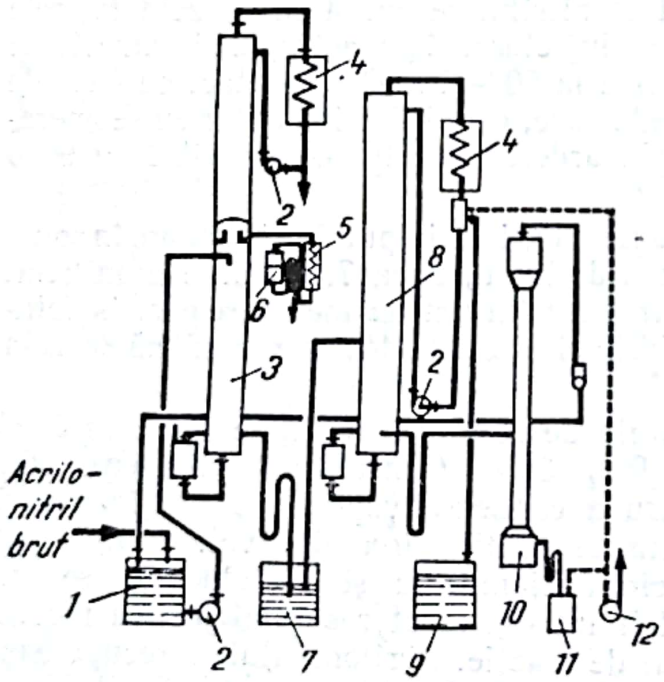


Fig. III.62. Schema instalației de purificare a acrilonitrilului:

1 — rezervor pentru acrilonitril brut; *2* — pompe; *3*, *8* — coloane de distilare; *4* — condensatoare; *5* — răcitor; *6* — separator de apă; *7* — rezervor pentru acrilonitril; *9* — recipient pentru acrilonitril pur; *10* — coloană de epuizare; *11* — rezervor pentru reziduu; *12* — pompă de vid.

Manipulare, depozitare, toxicitate. Acrilonitrilul se stabilizează cu inhibitori uzuali, ca de exemplu hidrochinonă, pirogalol, benzochinonă, α-naftilamină, N-fenil-β-naftil-amină, *p*-fenilen-diamină. Se mai indică utilizarea amoniacului și a bazelor organice, de exemplu piridina, metil-anilina, alil-amina etc., derivați nitrici aromatici, ca dinitrobenzen, acid picric, picra-

mida etc., precum şi unele cloruri anorganice, de exemplu clorurile de Hg, Zn şi Cd [95]. Pentru a evita formarea de peroxizi în timpul depozitării, monomerul se depozitează în atmosferă de gaz inert.

Acrilonitrilul este toxic, cu acţiune asemănătoare acidului cianhidric, ducînd la intoxicaţii acute, dar fără efecte cumulative. Se admit 20 p.p.m. în aer (43 mg/m³). Contactul cu pielea este periculos putînd fi absorbit pe această cale. Prezintă de asemenea pericol de incendiu.

Condiţii de calitate. În tabela III.53 sînt date condiţiile de calitate pentru acrilonitrilul rezultat din diferite procedee.

Tabela III.53

Condiţii de calitate pentru acrilonitrilul obţinut prin diferite procedee

Caracteristici	Sohio [82]	SNAM [80]	Din acetilenă [85]	Din acetaldehidă [85]
Lactonitril	—	—	absent	absent
Acrilonitril	—	—	99,3—99,7	99,4
Cian-butadienă	nedetectabil	absentă	—	absentă
Divinil-acetilenă	nedetectabil	—	$5 \cdot 10^{-4}$–$9 \cdot 10^{-3}$	absentă
Metil-vinil-cetonă	nedetectabil	absentă	0,03—0,06	absentă
Peroxizi, p.p.m.	> 0,1	absenţi	—	—
Fier, p.p.m.	> 0,03	0,05	—	—
Cupru, p.p.m.	> 0,03	absent	—	—
Acid cianhidric p.p.m.	> 5	absent	absent	0,001
Aldehide, p.p.m.	> 20	—	—	—
Acetonitril, p.p.m.	> 500	120	—	—
Substanţe nevolatile, p.p.m.	> 60	128	—	—
Apă, % greut.	după necesitate	0,49	0,03—0,04	absentă
Acetonă, p.p.m.	—	30	—	—
Propionitril p.p.m.	—	100	—	—
Acroleină, p.p.m.	—	5	—	—
Acetaldehidă, p.p.m.	—	1	max. 0,05	absentă
Compuşi acetilenici	—	absenţi	—	—
Aciditatea exprimată în acid acetic, p.p.m.	—	13	—	—
*p*H-ul	6,5—7,5	—	—	—
Culoarea APHA	> 5	5	—	—
Stabilitatea în bomba de oxigen, h	< 4	—	—	—
Indicele de refracţie n_D^{25}	—	1,3889	—	—
Greutatea specifică, gf/cm³	—	0,8065	—	—
Temperatura de distilare, °C	—	74,5—77,8	—	—

În tabela III.54 [35] sînt date unele condiţii de calitate pentru acrilonitril după alte date din literatura de specialitate [35]; pentru acrilonitrilul destinat fibrelor sintetice condiţiile de calitate sînt date în tabela III.55 [96].

Tabela III.54

Condiţii de calitate pentru acrilonitril

Caracteristici	Minim	Maxim
Aciditatea (ca CH_3COOH), p.p.m.	—	20
Aldehide (ca CH_3CHO), p.p.m.	—	100
Culoarea APHA	—	15
Temperatura de distilare la 760mm Hg,°C	74,5	78,5
Divinil-acetilenă, p.p.m.	—	5
Acid cianhidric, p.p.m.	—	5
Fier, p.p.m.	—	0,2
Metil-vinil-cetonă, p.p.m.	—	100
Substanţe nevolatile, % greut.	—	0,01
Peroxizi (ca H_2O_2), p.p.m.	—	1
Indicele de refracţie	1,3882	1,3891
Stabilitatea (bomba oxigen), h	4	—
Apă, % greut.	0,25	0,45
Inhibitor, p.p.m.	35	45

Tabela III.55

Condiţii de calitate pentru acrilonitril pentru fibre

Conţinutul în:	% greut.
Acetonă	0,0005
Acetonitril	0,035
Aldehide	0,005
Acid acrilic	0,002
Acid cianhidric	0,0005
Cian-butadienă	absentă
Metil-vinil-cetonă	absentă
Divinil-acetilenă	absentă
Vinil-acetilenă	absentă

d. Indici tehnico-economici

În tabela III.56 se dau consumurile specifice pentru diferitele procedee de sinteză [96]. În condiţiile actuale procedeul de amonoliză oxidativă duce la un preţ de cost cu 40% mai mic decît cel rezultat prin procedeul pornind de la acetilenă şi acid cianhidric.

Tabela III.56

Consumuri specifice pentru diferite procedee de obţinere a acrilonitrilului

Materii prime şi auxiliare	Acrilonitril din:			
	C_2H_4O + + HCN	CH_3CHO + + HCN	C_2H_2 + + HCN	C_3H_6, O_2, NH_3
Acid cianhidric, t	0,62	0,56	0,62	—
Metan (pentru sinteza HCN), t	0,72	0,67	0,74	—
Etilenă, t	1,15	0,63	—	—
Acetilenă, t	—	—	0,74	—
Propilenă, t	—	—	—	0,9
Total hidrocarburi	1,87	1,30	1,48	0,9
Amoniac, t	0,68	0,62	0,68	0,4
Aer, m^3	13 200	5 600	6 200	3 500
Oxigen, m^3	—	500	—	—
Energie electrică, kWh	880	990	2 100	500
Abur, t	17,4	11,0	22,9	10,0
Preţ de cost specific, %	100	80	90	45
Investiţie specifică	100	100	80	50

e. Constante fizice

Acrilonitrilul se prezintă ca un lichid incolor, mobil, cu miros slab, caracteristic.

Principalele sale constante fizice sînt date în tabelele III.57—III.60.

Tabela III.57

Constantele fizice ale acrilonitrilului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	53,00
Temperatura topire, °C	—82,0
Densitatea d_4^{20}	0,860
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,3911
Căldura latentă de evaporare între 0 şi 80°C, cal/mol	7 800
Căldura de combustie, cal/g	7 925
Căldura de polimerizare, kcal/mol	17,3±0,5
Căldura specifică, cal/g · grd.	0,50±0,03
Temperatura de inflamabilitate, °C	0±2,5
Limita inferioară de explozie în amestec cu aerul, %	3
Limita superioară de explozie în amestec cu aerul, %	17
Momentul dipol, u.e.s.cm	$3,88 \cdot 10^{18}$

Tabela III.58

Solubilitatea reciprocă a acrilonitrilului şi apei la diferite temperaturi

Temperatura °C	Solubilitatea, % greut.	
	Apă în acrilonitril	Acrilonitril în apă
0	2,3	—
24	—	8,0
32	4,4	—
41	—	8,4
48	5,9	—
54	6,4	—
66	8,5	—
70	—	10,0
84	—	10,8

Tabela III.59

Amestecuri azeotrope

Componentul	Conţinutul, % greut.	Temperatura de fierbere °C
Apă	12	71
Tetraclorură de carbon	79	66,2
Metanol	61,3	61,4
Izopropanol	44	71,7
Benzen	53	73,3 [1]

Tabela III.60

Presiunile de vapori ale acrilonitrilului

°C	mm Hg	°C	mm Hg	°C	mm Hg
—51,0	1	—9,0	20	22,8	100
—30,7	5	3,8	40	38,7	200
—20,3	10	11,8	60	58,3	400
				78,5	760

Scanned with OKEN Scanner

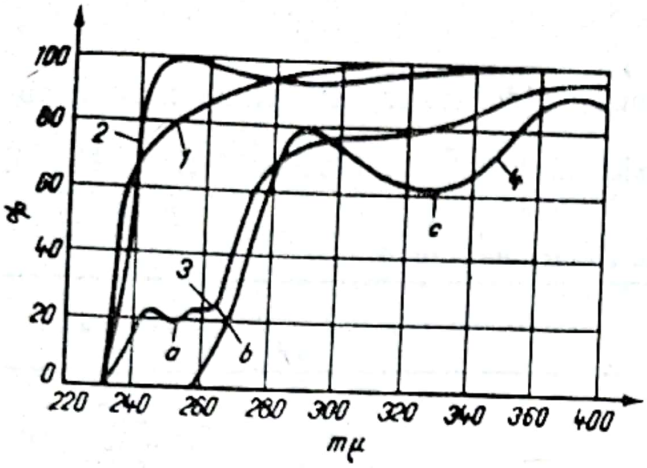


Fig. III.63. Spectrul de absorbţie în ultraviolet al acrilonitrilului:

1 — acrilonitril din α-acetoxi-propionitril; *2* — acrilonitril din lactonitril; *3,4* — acrilonitril din acetilenă şi acid cianhidric; *a, b* — maxime de absorbţie a divinil-acetilenei; *c* — maxim de absorbţie a metil-vinil-cetonei.

Acrilonitrilul este solubil în orice proporţie în acetonă, benzen, tetraclorură de carbon, eter etilic, etanol, acetat de etil, metanol, eter de petrol, toluen, xilen.

În literatura de specialitate se mai descriu spectrul în infraroşu [96] şi în ultraviolet; acesta din urmă, reprezentat în fig. III.63, serveşte şi la determinarea cantitativă a impurităţilor [85]. Se mai descriu efectele de rezonanţă magnetică nucleară [97] şi de difracţie electronică [98]

f. Metode de analiză

Determinarea cantitativă se poate efectua prin metoda Kjeldahl, prin hidroliză cu alcalii, prinzînd amoniacul degajat într-o cantitate măsurată de acid sulfuric titrat şi retitrînd excesul de acid, prin metoda iodometrică ca la esterii acrilici, precum şi pe baza reacţiei cu *n*-dodecil-mercaptan. Acrilonitrilul reacţionează cu *n*-dodecil-mercaptan în soluţie alcoolică, în prezenţă de hidroxid de potasiu drept catalizator. Excesul de mercaptan se titrează iodometric sau amperometric [100].

Pentru determinarea rapidă se aplică metoda polarografică, bazată pe reducerea acrilonitrilului pe electrod de calomel saturat [101]. Se poate aplica şi spectroscopia în infraroşu [102].

Acrilonitrilul poate conţine ca impurităţi curente aldehide, peroxizi, clor liber de la eventuala purificare, acid cianhidric şi fier.

Conţinutul de aldehide se determină prin analiza în ultraviolet. Peroxizii se determină pe baza reacţiei de oxidare a ionului feros în ion feric în soluţie metanolică, în prezenţă de sulfocianură de potasiu. Ionul feric format se titrează cu o soluţie standard de $TiCl_3$. Se exprimă ca dietil-peroxid.

Clorul se determină prin metoda bombei Parr.

Acidul cianhidric se determină spectrofotometric pe baza coloraţiei roşii a complexului pe care îl formează cu fenolftaleina.

Tot spectrofotometric se determină şi conţinutul în fier, pe baza coloraţiei roşii-portocalii a complexului fierului bivalent cu fenantrolină.

Metodele moderne de dozare a acrilonitrilului sînt cele prin cromatografie de gaz [103, 104].

Se foloseşte drept fază staţionară *p*-izooctil-fenol-polietoxilat pe Sterchamol, într-o coloană de 4 m, cu hidrogen drept eluant la 70°C [105]. Din co-

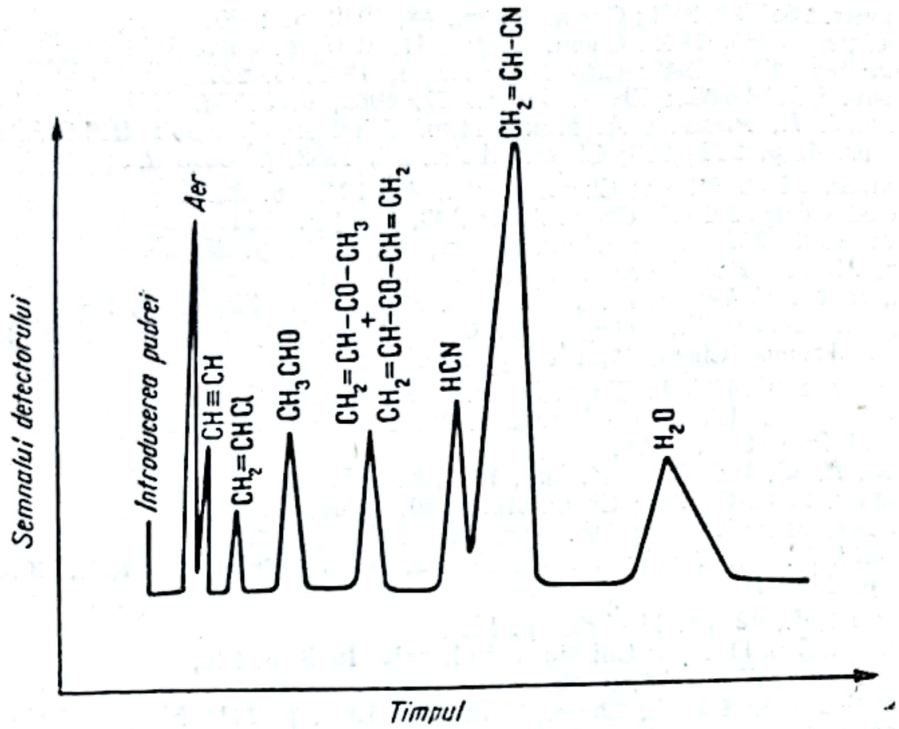


Fig. III.64. Cromatogramă tipică de acrilonitril din acetilenă şi acid cianhidric.

loană se separă o gamă de compuşi cu temperaturi de fierbere apropiate. Metil-vinil-acetona apare împreună cu divil-acetilena. Deşi fierbe la 27°C, acidul cianhidric apare cu timp de retenţie lung, datorită formării de legături de hidrogen. În fig. III.64 este reprezentată o cromatogramă tipică.

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Age., **86**, 1961, p. 628.
2. *Moureau, C.*, Bull. Soc. chim. France, **9**, 1893, p. 424—427.
3. *Goldstein, R. F.* Petrol. Chem. Ind., 1949, p. 382, 385.
4. *Hans, C. H. G., Walker, B. Y.* J. Soc. Chem. Ind. (London), **67**, 1948, p. 458—463.
5. Brev. germ. 496372/1930; Frdl., **XVI**, 1931, p. 286.
6. Brev. amer. 2646444/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 7048.
7. Brev. amer. 2500403/1950; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 7342.
8. Brev. amer. 2427601/1947; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 205.
9. Petroleum Ref., **40** nr.11, 1961, p. 215.
10. *Peters, L.* Ind Eng. Chem., **40**, 1948, p. 2046—2053.
11. *Korşunov, T, A., Novotorov, N. E., Okrokova, I. S.* Trudî po Him. Tehnol., nr. 1, 1962, p. 63—65.
12. Brev. amer. 2412437/1946; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 1235.
13. *Bayer, O.* Angew. Chem., **61**, 1949, p. 229—241.
14. Brev. amer. 2370849/1945; Chem, Abstr., 1945, p, 48909.
15. Brev. amer. 2417749/1947; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 3812.
16. Brev. amer. 2404280/1946; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 7231.

Scanned with OKEN Scanner

17. Brev. amer. 2557703/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 1580.
18. Brev. englez 584662/1947; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 3813.
19. Brev. englez 581035/1946; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 2072.
20. Brev. sov. 149394/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 3637*d*.
21. *Stepanov, I. I., Piksarev, A.* Him i Him. Tehn. Akad. Nauk R.S.S.Estonia, 1961, nr. 4, p. 232—238; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 6693 *d*.
22. Brev. amer. 2445693/1948; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 8209.
23. Brev. englez 686692/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 8251.
24. Brev. amer. 2467373/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950. p. 2545.
25. *Iakuşin, M. I.* Him. Prom., 1959, p. 575—577.
26. *Stamm, R. F., Halverson, F., Whalem, J. J.* J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 104.
27. *Masui, M., Sakurai, E., Kobayshi, S.* Chem. High. Polymers (Japan), **18**, 1961, p, 487; Makromol. Chem, **49**, 1961, p. 250.
28. Brev. franc. 873774/1941; Chem. Zentr. **2**, 1942, p. 2535.
29. *Sherwood, P. W.* Chimica e Industria, **44**, 1962, p. 1406—1408.
30. Fiat Final Report nr. 1125.
31. *Sherwood, P. W.* Ind. Chemist, mai, **1963**, p. 246.
32. Brev. amer. 2385549/1945; Chem. Abstr.,**40**, 1946, p. 594.
33. Brev. amer. 3141853/1961; Off. Gaz, **804**, 1961, p. 738.
34. *Mc Donald, D. W., Taylor, K. M., Brown, D. M.*, Petroleum Ref., **40**, nr. 7, 1961, p. 145—149.
35. Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963, p. 138.
36. Brev italian 510211/1955; Chimica e Industria, 1958, p. 846,
37. *Kurtz, P.* Ann., **572**, 1951, p. 23—82.
38. Brev. englez 878054/1961; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 7114 *b*.
39. Brev. amer. 2998443/1961; Ref. J. Him., 1962, p. 21 L 43.
40. Brev. amer. 2454308/1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, pag. 1794.
41. Brev. englez 612590/1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, p, 3439.
42. Brev. englez 799755/1956; J. Appl. Chem., **10**, 1960, p. 57.
43. Brev. englez 828710/1956; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p, 265.
44. Brev. englez 790462/1956; J. Appl. Chem., **9**, 1959, p. 162,
45. Brev. amer. 3141902/1964; Off. Gaz., **804**, 1964, p. 748.
46. Brev. amer. 3023226/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 14948 *h*.
47. *Hadley, D. J.* Chemistry and Industry, 1961, p, 238—243.
48. Brev. englez 897226/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 13628 *i*.
49. *Dalin, M. A., Lobkina, V. V., Abaev, G. N., Serebriakov, B. R., Plaksunova, S. L.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **145**, 1962, p. 1058.
50. *Gelbstein, A. I., Stroeva, S. S., Kulkova, N. V., Baksi, I. M., Lapidus, V. L. Vasilieva, I. B., Sevastianov, N. G.* Neftehimiia, **4**, 1964 p. 906.
51. *Gelbstein, A. I., Stroeva, S. S., Kulkova, N. V., Baksi. I. M., Lapidus, V. L.* Neftehimiia **5**, 1965, p. 118.
52. *Voge, H. H., Wagner, C. D., Stevenson, D. P.* J. Catalysis, **2**, 1963. p. 58.
53. *Kolcin, I. K., Bobkov, S. S., Margolis, L. I.* Neftehimia, **4**, 1964, p. 301.
54. Brev. amer. 3009143/1961; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 12431.
55. Brev. englez 867438/1958; J. Appl. Chem., **12**, 1962, p. 9.
56. Brev. amer. 3044966/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 9270.
57. Brev. belgian 620834/1963; Chem. Abstr, **59**, 1963, p. 9786.
58. Brev. englez 909907/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 6700.
59. Brev. englez 885422/1911; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 5808.
60. *Kolcin, I. K., Galperin, E. L., Bobkov, S. S., Margolis, L. I.*, Neftehimia, **5**, 1965, p. 111.
61. Brev. englez 884437/1960; J. Appl. Chem., **13**, 1965, p. 546 *i*.
62. Brev. amer. 2487826/1949.
63. Brev. amer. 2904580/1960.
64. Brev. belgian 641142/1964; Chem. Abstr., **63**, 1965, p. 4076 *h*.
65. Brev. belgian 641143/1964; Chem. Abstr., **63**, 1965, p. 4076.
66. Brev. englez 874593/1961; Ref. J. Him., **1962**, p. 7 L 100.

Scanned with OKEN Scanner

67. Brev. amer. 2691037/1953.
68. Brev. germ. 1165015/1959; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 2978 *e*.
69. Brev. olandez (Neth. Appl.) 6404666/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 16069 *d*.
70. Brev. englez 904602/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 2373 *h*.
71. Brev. franc. 1376430/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 6399 *d*.
72. Brev. germ. 1197446/1959; Ausz. a.d. Patentanm, **11**, 1959, p. 2260.
73. Brev. franc. 1365889/1963; Bull off Propr. Ind., **5**, 1964, p.7704.
74. Brev. franc. 1396962/1964; Bull off Propr. Ind., **6**, 1965, p. 5417.
75. Brev. franc. 1355561/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 4229 *e*.
76. Brev. franc. 1382521/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 9021 *h*.
77. Brev. austriac 226672/1963; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 9817 *g*.
78. Brev. belgian 618298/1962; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 3778 *g*.
79. Brev. englez 925495/1963 ; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 11275 *c*.
80. *Ginnasi, A., Massi, M., Di Cio, A., Malde, M.* Chimica e Industria, **46**, 1964, p. 1311.
81. Brev. italian 653938/1963.
82. *Veatch, F., Callahan, J. J., Idol, J. D., Milberger, E. C.* Petroleum Ref., **41**, nr. 11, 1962, p. 187—190.
83. Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963, p. 139.
84. *Guccione, E.* Chem. Eng., **72**, nr. 6, 1965, p. 150.
85. *Sennewold, K., Steil, K. H.* Chem. Ing. Technik, **7**, 1958, p. 440.
86. Brev. amer. 2621204/1952; Chem. Abstr., **47**,1953, p. 9344.
87. Brev. amer. 2579638/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 6139.
88. *Garner, J. B., Adams, L., Stuchell, R. M.* Petroleum Ref., **21**, 1942, p. 321—322; Chem. Abstr., **37**, 1943, p. 281.
89. Brev. amer. 3005517/1961; Ref. J. Him., 1963, p. 3 N 66.
90. Brev. franc. 1392565/1965; Chem. Abstr., **63**, 1965, p. 2903 *e*.
91. Brev. franc. 1367388/1963; Bull. off. Propr. Ind., **5**, 1964, p. 8306.
92. Brev. englez 901555/1962.
93. Brev. franc. 1368513/1963; Bull. off. Propr. Ind., **5**, 1964, p. 8895.
94. *Sevriugova, N. N.* Him. Prom., **1963**, p. 572.
95. Brev. amer. 2656376/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 1404.
96. *Antonov, N. V.* Him. Volokna, nr. 3, 1961, p. 3—7.
97. *Davidson H. W. T., Bates, G. R.* J. Chem. Soc., 1953, p. 2607—2611.
98. *Kazunaga, M.* Bull. Chem. Soc. (Japan), **36**, 1963, p. 1223.
99. *Saito, T.* Bull. Chem. Soc. (Japan), **33**, 1960, p. 174.
100. *Brockway, C. E.* Analyt. Chem., **21**, 1949, p. 1207—1209.
101. *Beesing, D. W., Tyler, W. P.* Analyt. Chem., **21**, 1949, p. 1073—1076.
102. *Bird, W. I., Hale, C. H.* Analyt. Chem., **24**, 1952, p. 586—587.
103. *Wall, R. F., Giusti, A. L., Fitzpatrick, J. W., Wood, C.E.* Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 1387—1390.
104. *Giuliani, L., Russo, G.* Chimica e Industria, **46**, 1964, p. 1186.
105. *Nestler, H.* Chem. Tech., **17**, 1965, p. 169.
106. *Săndulescu, D., Haneş, A., Stănescu, L., Bozgan, V.* Comunicări ICECHIM, **4**, 1965, p. 206.

8. METACRILONITRILUL

a. Generalităţi

Metacrilonitrilul polimerizează uşor, dînd polimeri termoplastici rezistenţi la acţiunea acizilor şi a hidroxizilor diluaţi, dar care nu pot fi prelucraţi termic, din cauza rezistenţei mici la temperatură şi a colorării în galben.

Mai utilizaţi, deşi în proporţii reduse, sînt copolimerii metacrilonitrilului cu anhidridă maleică, isopren, stiren, acid acrilic. Unii dintre aceşti

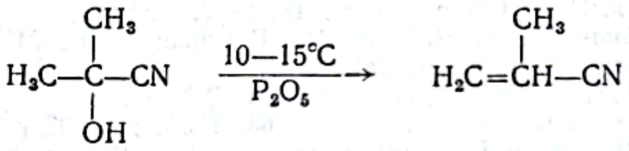
copolimeri, cu 50—70% metacrilonitril, se folosesc pentru fabricarea sticlei organice, lacuri protectoare şi în alte scopuri.

Metacrilonitrilul apare ca intermediar în sinteza acidului metacrilic şi a derivaţilor săi. Fabricaţia metacrilonitrilului este asemănătoare celei a acrilonitrilului, nivelul minim al producţiei sale ca atare făcînd să se aplice procedee cu economicitate mai mică. Punerea la punct a sintezei prin amonoliza oxidativă a izobutilenei îl transformă într-un monomer şi intermediar potenţial de viitor.

b. Posibilităţi de obţinere

Pentru sinteza metacrilonitrilului se aplică metodele generale ale obţinerii nitrililor.

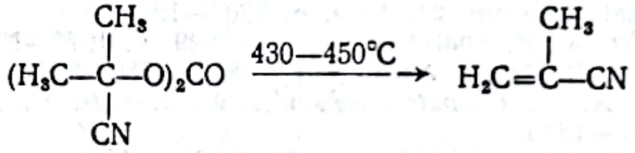
Deshidratarea aceton-cianhidrinei prin distilare pe P_2O_5 decurge cu randament bun, la temperatură joasă [1].



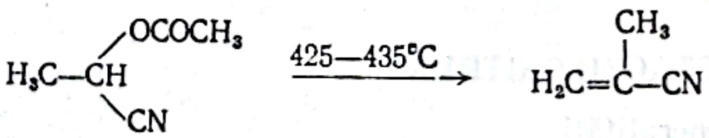
Randamentul acestei reacţii este de 34,3%.

În loc de P_2O_5 se poate folosi clorura de tionil singură sau în amestec cu cantitatea echivalentă de piridină [2].

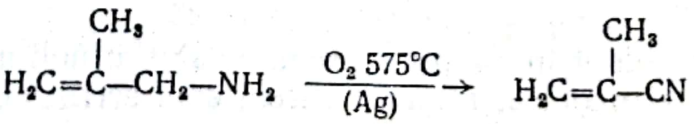
Descompunerea termică a esterilor aceton-cianhidrinei, de exemplu a carbonatului sau a acetatului [3], decurge cu un randament de 54%:



În mod asemănător reacţionează acetatul acetaldehidocianhidrinei [4]:

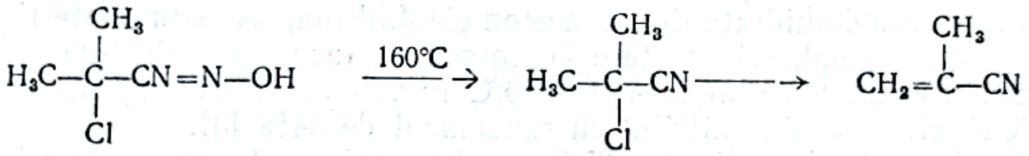


Oxidarea metalil-aminei la temperatură înaltă în prezenţă de argint fin divizat duce la formarea metacrilonitrilului cu randament de 91,2% [5]:

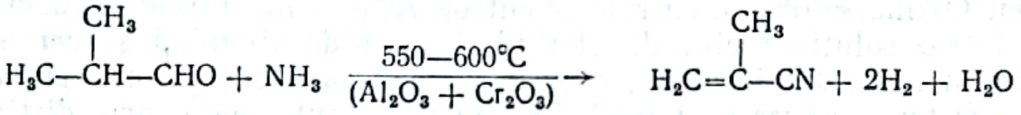


Prin deshidratarea cu anhidridă acetică a oximei metacroleinei la 110—125°C se obţine un randanment de 76% în metacrilonitril [6]:

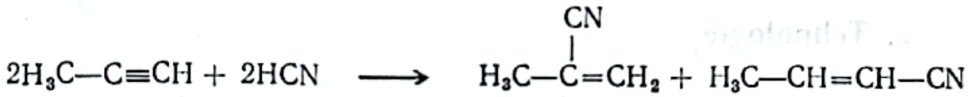
Dehidroclorurarea şi deshidratarea oximei α-clor-izobutiraldehidei prin încălzire în prezenţă de anhidridă acetică şi chinolină [7] duce la metacrilonitril cu un randament relativ ridicat de 88%:



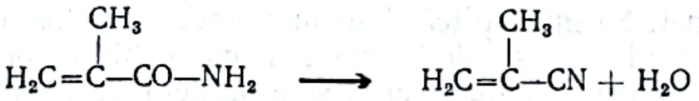
Aldehida izobutirică trecută în amestec cu amoniac, la temperatură înaltă, peste un catalizator de dehidrogenare formează metacrilonitril [8]:



Adiţia de acid cianhidric la metil-acetilenă în prezenţă de ZnO, la 425°C, decurge cu randament de 50—55% [9]; dezavantajul îl constituie greutatea preparării materiei prime:

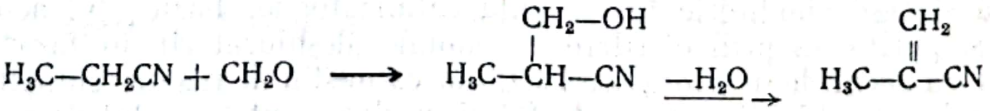


Deshidratarea metacrilamidei pe un amestec de inele de cupru şi MnO_2 topit se desfăşoară la 490—550°C [10], cu un randament de 67%:

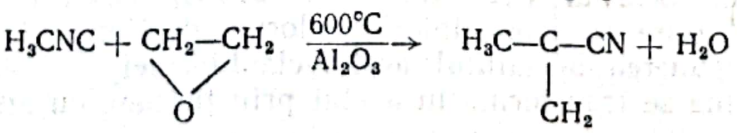


Alte metode pornesc de la nitrili saturaţi inferiori.

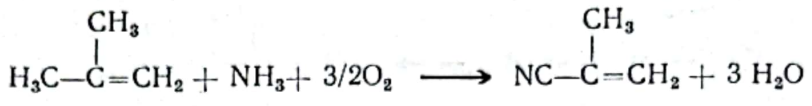
Un amestec de propionitril şi formaldehidă trecut peste un catalizator de deshidratare la temperatură înaltă formează metacrilonitril [11]:



Metacrilonitrilul se poate obţine cu randamente bune prin trecerea unui amestec de acetonitril şi etilen-oxid peste Al_2O_3 la 600°C [12, 13]:



Recent a fost elaborată sinteza metacrilonitrilului din izobutilenă prin amonoliză oxidativă:



Metode preparative de laborator. Metacrilonitrilul se obţine cu randament de circa 60% la deshidratarea aceton-cianhidrinei prin fierbere cu clorură de tionil şi piridină [2].

În loc de a deshidrata direct aceton-cianhidrina, aceasta poate fi transformată în carbonat prin tratare cu fosgen în mediu de piridină anhidră. Prin piroliza carbonatului la 430—450°C în tub de sticlă umplut cu granule de siliciu se obţine nitrilul cu randament de 54% [3].

Randamente de ordinul a 85% se obţin prin distilarea metacrilamidei în prezenţă de P_2O_5 [6].

Metoda uzuală de preparare în laborator este deshidratarea matacroleinoximei. Oxima se obţine cu randament de 76% prin introducerea metacroleinei într-o soluţie răcită de clorhidrat de hidroxilamină şi carbonat de potasiu în apă. Deshidratarea oximei se realizează cu ajutorul anhidridei acetice la temperatura de 110—125°C. Nitrilul brut separat prin distilare se spală cu o soluţie diluată de carbonat de potasiu, se usucă pe clorură de calciu şi se rectifică. Randamentul atinge 76% [14].

c. Tehnologie

Necesarul redus de metacrilonitril a făcut ca metodele aplicate pentru obţinerea sa să varieze mult în funcţie de condiţiile locale.

Dintre metodele industriale cea mai importantă este deshidratarea aceton-cianhidrinei. Se mai aplică descompunerea esterilor, de obicei a acetatului aceton-cianhidrinei şi deshidratarea cu dehidroclorurare simultană a oximei α-clor-izobutiraldehidei, cum şi procedeul de obţinere a metacrilonitrilului prin oxidarea metalil-oximei.

Aceste procedee vor fi înlocuite prin amonoliza oxidativă a izobutilenei, cu consecinţe directe şi asupra sintezei acidului metacrilic şi a derivaţilor săi.

1) **Deshidratarea aceton-cianhidrinei.** Aceton-cianhidrina obţinută din acetonă şi acid cianhidric în prezenţa catalizatorilor bazici (v. acid metacrilic) şi purificată prin distilare, se supune deshidratării în fază lichidă, folosind ca agent de deshidratare P_2O_5, iar ca mediu de reacţie chinolina [15].

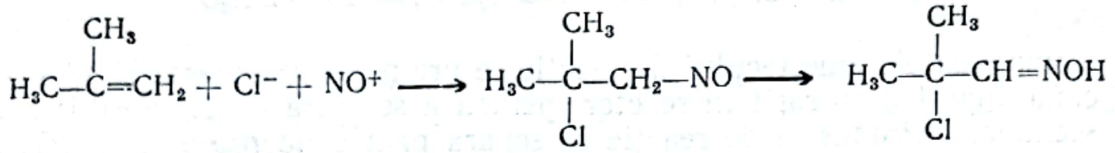
În loc de chinolină se poate folosi ca dizolvant bioxidul de sulf lichid [16]. Deshidratarea se mai poate realiza prin încălzirea soluţiei de aceton-cianhidrină în hidrocarburi (fracţiunea 180—215°C) cu oxid de calciu [17]. Ca agent de deshidratare se poate folosi şi clorura de tionil [2, 18].

2) **Descompunerea acetatului aceton-cianhidrinei.** În această metodă, aceton-cianhidrina se transformă în acetat prin fierbere cu anhidridă acetică

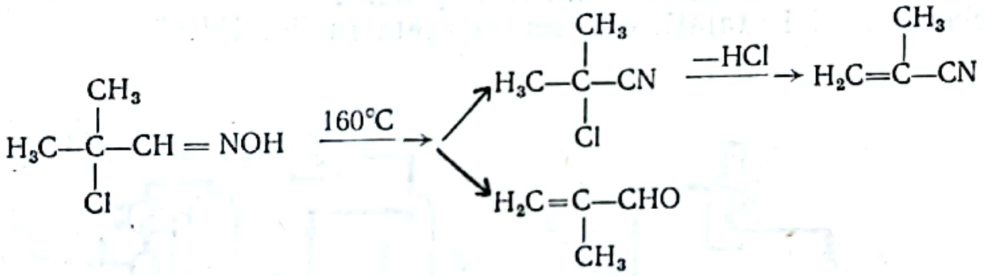
sau prin adiţie la cetenă [19]. Esterul format (p. f. 180—185°C) se vaporizează şi după diluare cu bioxid de carbon se supune pirolizei omogene, la 425—500°C în tuburi de oţel [20] sau pe gel de silice la 550°C [21]. Conversia este de circa 50%. Metacrilonitrilul se separă din amestecul de reacţie prin extracţie cu apă şi eter. Esterul nereacţionat se recirculă.

Acest procedeu este mai avantajos decît deshidratarea directă a acetoncianhidrinei, permiţînd obţinerea unui produs pur şi practic anhidru.

3) **Deshidratarea şi dehidroclorurarea oximei α-clor-izobutiraldehidei.** Oxima se obţine prin introducerea izobutilenei în soluţia esterică a clorurii de nitrozil sau într-o soluţie răcită de nitrat de amil şi acid clorhidric în eter:



În faza a doua are loc scindarea apei şi a acidului clorhidric prin încălzirea oximei cu o bază heterociclică cu piridină şi un agent de deshidratare, de exemplu anhidridă acetică [7], la 150—160°C, cu formare de metacroleină ca produs secundar:

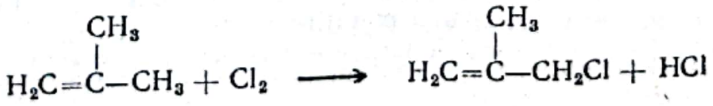


Cele două operaţii se realizează într-o singură fază, într-un reactor prevăzut cu agitator şi refrigerent de reflux. Oxima se încălzeşte împreună cu anhidrida acetică sau ftalică [22] şi chinolină pînă la 150°C. Se mai poate folosi pentru deshidratare un amestec de bioxid de sulf şi piridină.

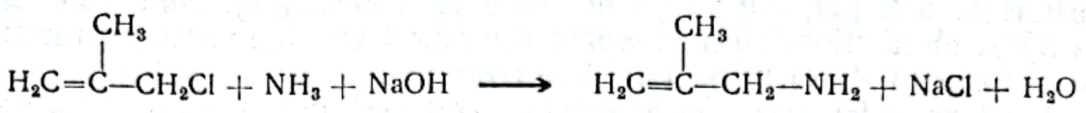
4) **Oxidarea metalil-aminei.** Reacţia se realizează trecînd un amestec de amină, aer şi abur peste un catalizator format din argint metalic depus pe carborund (circa 1% Ag), la temperatura cuprinsă între 450 şi 600°C şi presiunea de 1,27 at la intrare în reactor şi 0,7 at la ieşire [5]. Reacţia este exotermă şi foarte rapidă (ΔH — 97,3 kcal/mol), iar timpul de contact este de 0,02 s. Se lucrează cu soluţii de metalil-amină în apă de circa 40% concentraţie la raportul molar O_2: amină de 1,17 şi H_2O: amină de 44,1.

Succesiunea de reacţii de sinteză a metalil-aminei şi metacrilonitrilului sînt:

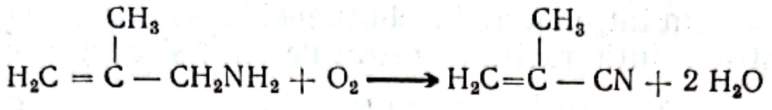
— prepararea clorurii de izobutenil prin clorurarea substitutivă a izobutilenei:



— transformarea clorurii în metalil-amină prin tratare cu amoniac în prezenţă de hidroxid de sodiu:



— oxidarea metalil-aminei:



Componentele amestecului de reacţie se preîncălzesc separat şi se amestecă chiar înaintea intrării în reactor, pentru a se evita pe cît posibil reacţiile secundare. Produsele de reacţie se separă prin condensare şi absorbţie în dizolvanţi.

Randamentul este de circa 90%. Ca produse secundare se obţin amoniac şi bioxid de carbon, cum şi cantităţi mici de acetonă, metacroleină, acid cianhidric, acetonitril, propionitril, acrilonitril şi izobutironitril, însumînd în total circa 3% din metacrilonitrilul produs.

Schema unei instalaţii este reprezentată în fig. III.65.

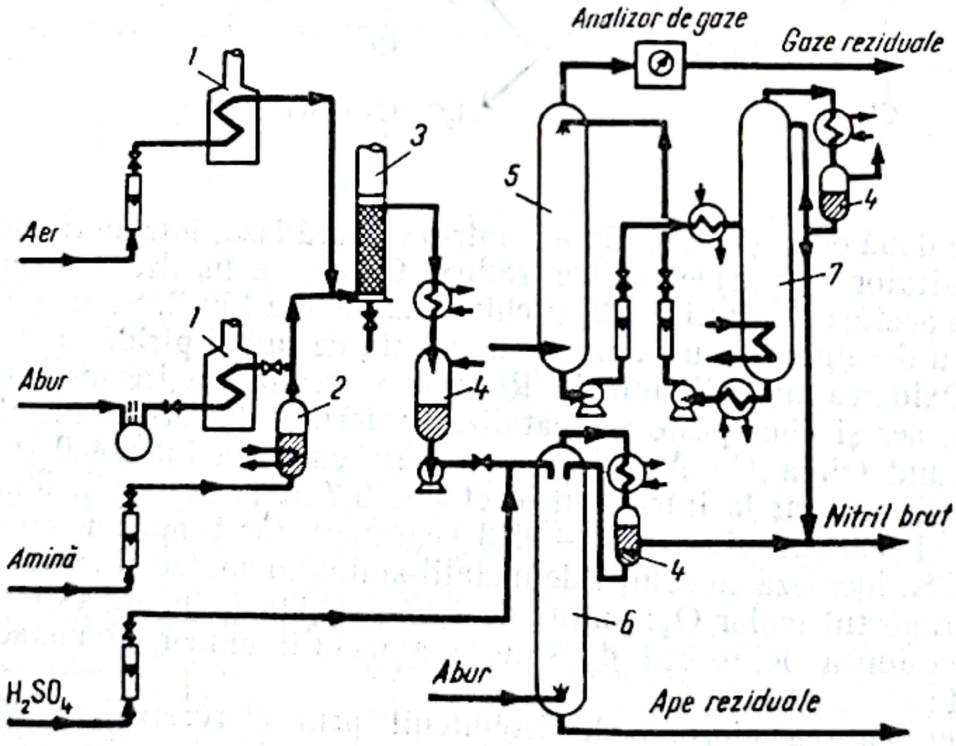
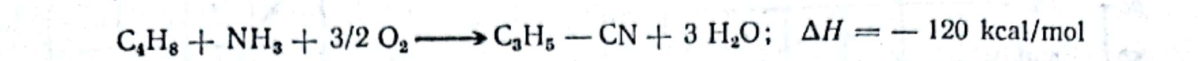


Fig. III.65. Schema instalaţiei de obţinere a metacrilonitrilului prin oxidarea metalil-aminei:

1 — preîncălzitoare; *2* — evaporator; *3* — reactor; *4* — separatoare de faze; *5* — coloană de absorbţie; *6* — coloană de desorbţie; *7* — coloană de fracţionare.

5) **Amonoliza oxidativă a izobutilenei.** Reacţia:



$$C_4H_8 + NH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow C_3H_5 - CN + 3\ H_2O; \quad \Delta H = -120\ \text{kcal/mol}$$

este întrutotul asemănătoare obţinerii acroleinei din propilenă. De altfel, în general brevetele care descriu amonoliza oxidativă a propilenei conţin exemple şi pentru izobutilenă.

În tabela III.61 sînt date exemple de catalizatori după unele brevete recente referitoare la această sinteză. Ca şi reacţia de sinteză a acrilonitrilului reacţia de formare a metacrilonitrilului este însoţită de oxidare la bioxid

Tabela III.61

Catalizatori folosiţi pentru amonoliza oxidativă a izobutilenei

Catalizatorul	Condiţii	Rezultate	Bibliografie
Fosfat de metal tranziţional (Ti, Mn, Cr, Mo, W etc.) pe suport			[23]
Molibdat de cobalt cu 20% TeO_2	366°C, 4,25 s, viteza de volum 23 500 h^{-1}, abur	Produs cu 6,2 % metacrilonitril, 7,6% CO_2, 52,3% izobutilenă	[24]
53,9 p. Sb_2O_5, 58,9 p. $(NH_4)_2MoO_4$, 19,2 p. $(NH_4)_2WO_4$, tabletat cu grafit şi calcinat 16 h la 400°C în aer			[25]
Catalizator pe bază de V şi Sn			[26]
Fosfaţi de Fe şi Bi	450—500°C, presiune atmosferică	Randament 50-55%	[27]
Catalizator pe bază de oxizi de Sb şi Sn cu săruri ($CaSO_4$) calcinat la 950—1 000°C	480°C		[28]
Oxizi de Sb şi Sn	480°C, timp de contact 5 s, 5% izobutilenă, 55% aer, 33% apă, 6% amoniac	Randament 70%	[29]
Wolframat de bismut calcinat la 600°C			[30]
Molibdat de Bi şi P pe suport cu porozitate sub 10%	400—520°C		[31]
Molibdat de cobalt	2 147°C, viteză de volum 25 100 h^{-1} 10% izobutilenă, 50% aer, 34% apă, 6% amoniac	Conversie 0,2% Randament 13%	[32]

de carbon, la acroleină şi de formare de acid cianhidric şi acetonitril. În fig. III.66—III.69 sînt reprezentate variaţiile randamentului în funcţie de condiţiile de reacţie. Formarea metacrilonitrilului are loc la 400—600°C, cînd viteza de formare a metacrilonitrilului este mai mare decît cea de oxidare.

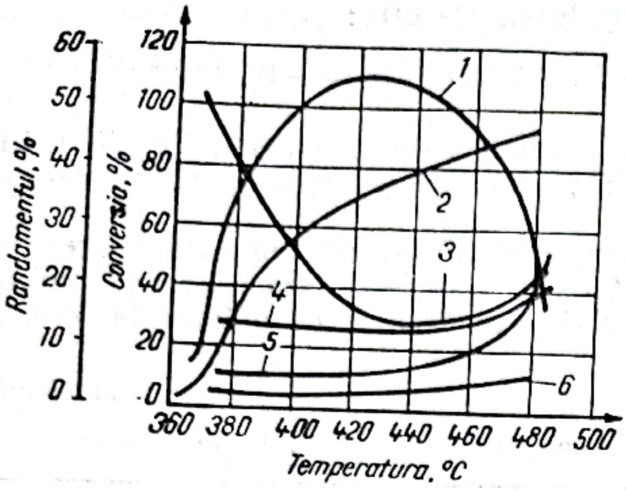


Fig. III.66. Variaţia randamentului şi a conversiei totale a izobutilenei în funcţie de temperatură (timp de contact 3 s, i-C_4H_8 :NH_3:O_2: H_2O 1:2:2,5:(1—3):

1 — randamentul în metacrilonitril; *2* — conversia izobutilenei; *3* — randamentul în bioxid de carbon; *4* — randamentul în acetonitril; *5* — randamentul în metacroleină; *6* — randamentul în acid cianhidric.

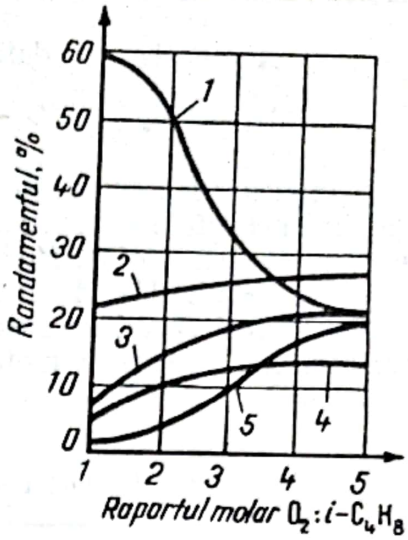


Fig. III.68. Variaţia randamentului în funcţie de raportul molar oxigen:izobutilenă (420°C, O_2:i-C_4H_8 2:1):

1 — metacrilonitril; *2* — acetonitril; *3* — bioxid de carbon; *4* — acid cianhidric; *5* — metacroleină.

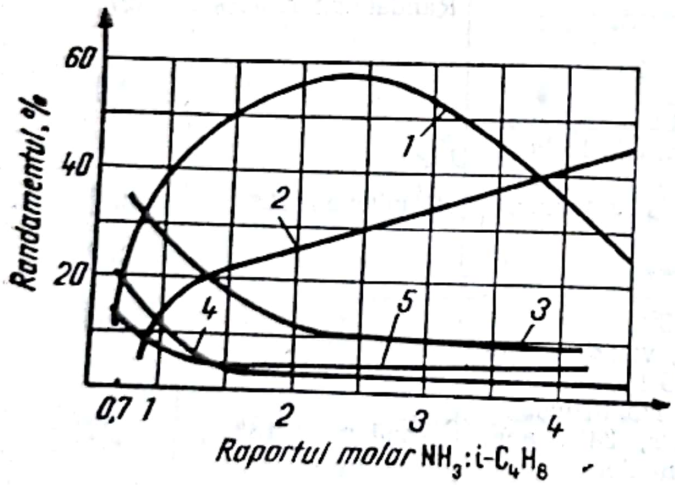


Fig. III.67. Variaţia randamentului în funcţie de raportul molar amoniac:izobutilenă (3 s, 420°C, i-C_4H_8: O_2:H_2O 1:2,5: (1—3):

— metacrilonitril; *2* — acetonitril; *3* — bioxid de carbon; *4* — acid cianhidric; *5* — metacroleină.

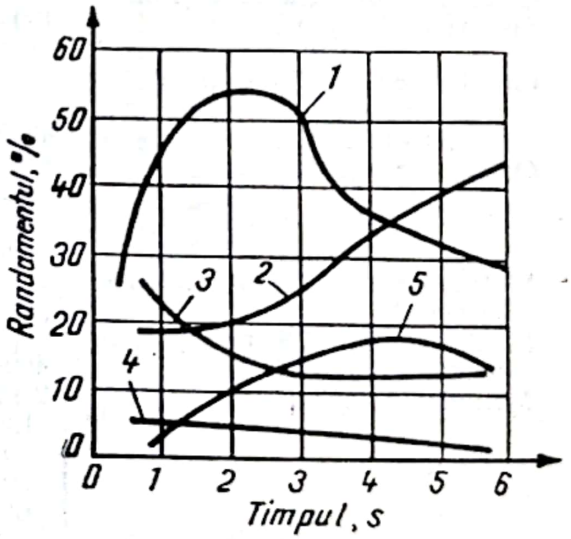


Fig. III.69. Variaţia randamentului în funcţie de timpul de contact (420°C, i-C_4H_8:NH_3:O_2:H_2O 1:2:2,5: (1—3):

1 — metacrilonitril; *2* — acetonitril; *3* — bioxid de carbon; *4* — acid cianhidric; *5* — metacroleină.

Scanned with OKEN Scanner

Raportul molar optim amoniac: izobutilenă este de 2—3 : 1. La raportul molar oxigen: izobutilenă de 3,0—2,5 : 1, conversia izobutilenei la metacrilonitril este de 60—65%. Randamentul maxim se obţine la timpi de contact de 2,5—3 s. Din aceste date rezultă drept condiţii optime, temperatura de 420°C, raport i-C_4H_8 : NH_3 : O_2 : H_2O de 1 : 2 : 2,5 : (1—3) şi temperatura de contact 3 s. Randamentul în metacrilonitril atinge 60—65%, la conversii ale izobutilenei de 80—100%.

Metacrilonitrilul conţine acid formic, acetic şi acrilic de care se separă prin distilare extractivă cu apă, urmată de uscare prin distilare azeotropă [33].

Ca produse secundare apar bioxid de carbon, acetonitril, acid cianhidric şi metacroleină.

Depozitare, toxicitate. Monomerul pur este stabil la presiune obişnuită pînă la 100°C [2]. Sub acţiunea luminii şi a diverşilor iniţiatori polimerizează. Pentru stabilizare se adaugă 0,05% *p-terţ*-butil-pirocatechină, metil-amină, α-nitrozo-β-naftol etc.

Metacrilonitrilul este mai toxic decît acrilonitrilul, deşi are o acţiune mai puţin iritantă asupra ochilor şi mucoaselor. Concentraţia maximă admisibilă a vaporilor în încăperi de lucru este 20 p.p. m.

d. Constante fizice

Metacrilonitrilul este un lichid incolor, cu miros înţepător.

Principalele constante fizice ale produsului sînt date în tabela III.62.

Tabela III.62

Constantele fizice ale metacrilonitrilului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	67,08
Temperatura de topire, °C	—40
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	91,3
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4009
Densitatea d_{20}^{20}, g/cm³	0,805
Viscozitatea la 20°C, cP	0,392
Tensiunea superficială la 20°C, dyn/cm	24,4
Temperatura de aprindere, °C	12,8
Căldura de evaporare la temperatura de fierbere, kcal/mol	7,6

Variaţia presiunii de vapori cu temperatura este dată în tabela III.63.

Tabela III.63

Presiunile de vapori ale metacrilonitrilului

t, °C	mm Hg	t, °C	mm Hg	t, °C	mm Hg
−44,5	1	− 0,6	20	32,8	100
−22,3	5	12,8	40	50,0	200
−12,5	10	21,5	60	70,3	400
				91,3	760

Variaţia presiunii vaporilor saturanţi în funcţie de temperatură este dată de ecuaţia:

$$\lg p = 0{,}98021 - \frac{1\,274{,}959}{t + 220{,}734}$$

Variaţia temperaturii de fierbere în funcţie de presiune în vecinătatea temperaturii de fierbere este dată de relaţia:

$$\frac{dt}{dp} = 0{,}0435°C/\ mmHg$$

Tabela III.64

Solubilitatea reciprocă a metacrilonitrilului în apă

Temperatura, °C	Solubilitatea, % greut.	
	Metacrilonitril în apă	Apă în metacrilonitril
0	2,89	1,06
10	2,67	1,32
20	2,57	1,62
30	2,54	1,98
40	2,59	2,38
50	2,69	2,83
60	2,83	—

La temperatura obişnuită, metacrilonitrilul este miscibil cu acetonă, alcool, eter, octan, toluen şi alte hidrocarburi.

Solubilitatea reciprocă a metacrilonitrilului în apă este dată în tabela III.64.

Cu apa, metacrilonitrilul formează un azeotrop cu un conţinut de 84% metacrilonitril cu temperatura de fierbere de 76,5°C.

În literatura de specialitate se mai descriu spectrul în infraroşu [34] şi spectrul în ultraviolet [35].

e. Metode de analiză

Determinarea cantitativă a metacrilonitrilului se bazează pe adiţia bromului la dubla legătură [36] în cloroform. Precizia metodei este de 0,5%.

Mai rapidă dar mai puţin precisă, este determinarea polarografică a metacrilonitrilului folosind ca electrolit o soluţie 0,1 m de bromură de tetrametil-amoniu. Se lucrează cu electrod de calomel [37]. Precizia este de circa 3%, fiind influenţată de prezenţa acrilonitrilului, care se reduce la acelaşi potenţial.

Se aplică de asemenea cromatografia de gaz (v. Acrilonitril).

BIBLIOGRAFIE

1. *Gotkis, D., Cloke, J. D.* J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1934, p. 2711.
2. *Kern, W., Fernow, H.* J. Prakt. Chem., **160**, 1942, p. 246.
3. *Ritchie, P. D.* J. Chem. Soc., **1935**, p. 1 054.
4. *Burns, R., Jones, D. T., Ritchie, P. D.* J. Chem. Soc., **1935**, p. 714.
5. *Peters, L., Marple, K.E., Evans, T.W., Mc Allister, S.H., Castner, R.C.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 2 046.
6. *Mowry. D. T., Morner, R. R.* J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 1 831.
7. Brev. amer. 2 553 331/1951; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 8 813.
8. Brev. amer. 2 412 437/1946; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 1 235.
9. Brev. amer. 2 407 472/1946; Chem. Abstr. **41**, 1947, p. 773.
10. Brev. amer. 2 373 190/1945; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 4 085.
11. Brev. amer. 2 386 586/1945; Chem. Abstr. **40**, 1946, p. 595.
12. Brev. amer. 2 672 477/1945; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 2 488.
13. Brev. amer. 2 557 703/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 1 580.
14. *Marvel, C. S., Miller, W.R., Chou, L.C.* J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 5 408.
15. Brev. englez 416 007/1934; Chem. Abstr., **29**, 1935, p. 814.
16. Brev. amer. 2 441 462/1948; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 7 315.
17. Brev. amer. 2 500 403/1950; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 7 342.
18. Brev. amer. 2 210 320/1941; Chem. Abstr., **35**, 1931 p, 139.
19. Brev. englez 569 470/1945; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 6 274.
20. Brev. englez 424 885/1935; Chem. Zentr., 1936, I. p. 2 439.
21. *Grassie, N., Vance, E.* Trans. Faraday Soc., **52**, 1955, p.727.
22. Brev. amer. 2 518 089/1950; Chem. Abstr., **45**. 1951, p. 639.
23. Brev. englez 957 022/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 4 230 *a*.
24. Brev. germ. 1 165 015/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 2 978 *e*.
25. Brev. grem. 1 165 584/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 2 978.
26. Brev. franc. 1 355 561/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 4 229 *e*.
27. Brev. belgian 618 298/1962; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 3 778 *g*.
28. Brev. belgian 614 364/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 9 666 *b*.
29. Brev. englez 876 446/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 1 355 *i*.
30. Brev. englez 925495/1963; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 11 275 *c*.
31. Brev. austriac 226 672/1963. Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 9 817 *g*
32. Brev. englez 874 593/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 2 340 *c*.
33. *Dalin, M. A., Mehtiev, S. I., Rasulbekova, T. I.* Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., **151**, 1964, p. 854.
34. *Davison, H. W. T., Bates, G. R.*, J. Chem. Soc., 1953, p. 2 607—2 611.
35. *Bruylants, P., Castille, A.* Bull. Soc. chim. belges, **34**, 1925, p. 261—284; Chem. Zentr., **1**, 1926, p. 1961.
36. *Heim, G.* Bull. Soc. chim. belges, **38**, 1930, p. 458.
37. *Spillane, L. J.* Analyt. Chem., **24**, 1952, p. 587—588.

Scanned with OKEN Scanner

IV

ALȚI MONOMERI

1. ETERI VINILICI

a. Generalități

Obținuți prin vinilarea alcoolilor, eterii vinilici polimerizează ușor sub influența catalizatorilor acizi la polimeri înalți, cu consistențe ce merg de la uleiuri fluide la mase rigide, după gradul de polimerizare.

Polivinil-eterii se utilizează ca adezivi, ca aditivi pentru uleiuri minerale etc. Cu mici cantități de divinil-eter se obțin polimeri reticulați.

Copolimerii cu clorură de vinil, esteri acrilici etc., obținuți în prezența peroxizilor, au proprietăți de plastifiere internă.

S-a mai propus folosirea eterilor vinilici pentru obținerea tehnică a acetaldehidei din acetilenă, fără catalizator de mercur:

$$HC \equiv CH + CH_3OH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}O{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O} H_3C{-}CHO + HOCH_3,$$

care însă nu se aplică industrial.

Eterul metil-vinilic servește ca intermediar în sinteza unor produse farmaceutice, a polialdehidelor, a acetalilor și a unor compuși heterociclici.

Eterul divinilic a fost folosit și ca anestezic, deși are o anumită toxicitate.

Fabricarea industrială a eterilor vinilici recurge în primul rînd la acetilenă. Cantitățile de alcooli necesare (metanol, alcool etilic etc.) sînt relativ mici.

Pentru fabricarea anumitor eteri vinilici cu utilizări limitate, drept materii prime se mai folosesc decalolul (decahidro-β-naftolul, obținut prin hidrogenarea β-naftolului), dehidroabietinolul (prin hidrogenarea acidului dihidroabietic din colofoniu), alcoolii C_{10} —C_{18} proveniți din hidrogenarea acizilor corespunzători.

Scanned with OKEN Scanner

Producția mondială de eter metil-vinilic, principalul reprezentant al acestei clase de substanțe, este de circa 20 000 t/an, realizate în cea mai mare parte în S.U.A. În R.F.G. se fabrică circa 6 000 t/an eteri metil-etil- și izobutil-vinilici. Răspîndirea utilizării lor a fost limitată de costul relativ ridicat; este posibil ca prin trecerea de la acetilenă la etilenă drept materie primă, producția de eteri vinilici să cunoască o anumită extindere

b. Posibilități de obținere

Pentru obținerea eterilor vinilici se pot aplica diferite metode [1],dintre care numai vinilarea directă a alcoolilor s-a extins industrial.

Numeroase brevete indică adiția alcoolilor la acetilene

$$HC \equiv CH + ROH \xrightarrow[5\%\ KOH]{140-150^\circ C} H_2C = OH - OR,$$

propunîndu-se folosirea, drept componentă alcoolică, fie alcoxizii, fie alcoolii în prezența altor compuși alcalini: oxizi, hidroxizi, acetali, fenoxizi ai metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase [2—6].

Reacția se poate efectua și în fază de vapori, peste catalizatori de săruri de zinc sau de cadmiu ai acizilor organici, substanțe alcaline pe cărbune activ etc. [7, 8] sau în prezența potasiului metalic (pulbere) [9].

Reacția halogenurilor de vinil cu alcoxizii metalelor alcaline

$$H_2C = CHCl + NaOH \longrightarrow H_2C = CH - OR + NaCl$$

sau cu alcooli și alcalii decurge la 80—100°C cu 80—90% randament.

Descompunerea catalitică a acetalilor [10]

$$H_3C - CH(OR)_2 \longrightarrow H_2C = CH - OR + ROH,$$

se efectuează pe catalizatori din metale nobile (Pd) sau oxizi (ThO_2) pe suport la 300—400°C.

Prin descompunerea acetalilor în fază lichidă, încălziți într-un lichid cu temperatură de fierbere înaltă (ulei de parafină) în prezența cărbunelui activ [11] se obține 60% randament.

De la monoeterii etilen-glicolului [12] prin reacție cu PBr_3 se obțin β-brometil-eteri care, cu hidroxid de potasiu, se pot dehidrobromura la eteri vinilici:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + ROH \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}-CH_2-OR \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{PBr_3} BrCH_2-CH_2-OR \xrightarrow{KOH} H_2C=CH-OR.$$

Dehidrohalogenarea eterilor halogenați

$$\underset{Cl}{H_3C-CH}-O-C_2H_5 \longrightarrow H_2C=CH-O-C_2H_5$$

se poate efectua fie cu piridină [13], cu randament de 43%, fie sub presiune cu alcalii. Prin saturarea unei soluţii de acetaldehidă în metanol cu HCl şi refluxarea cu dimetil-anilină, se obţine eterul metil-vinilic cu 67% randament [14].

Recent a fost anunţată elaborarea unei sinteze bazate pe etilenă, se pare, asemănătoare procedeului Wacker-Höchst pentru aldehide şi cetone:

$$C_2H_4+R-OH+1/2O_2 \longrightarrow H_2C=CH-O-R+H_2O$$

Ea constă în oxidarea simultană a etilenei şi a unui alcool în prezenţa unui catalizator (probabil sistemul cupru-paladiu). După afirmaţiile firmei respective (ICI-Anglia), preţul de cost al eterilor vinilici produşi pe această cale ar reprezenta 25—50% faţă de sinteza Reppe.

Eterii vinilici se pot prepara prin reacţia alcoolului respectiv cu eterul vinilic al unui alt alcool, în fază lichidă, la temperatură înaltă în prezenţa Hg^{2+}, evacuînd continuu produsul format [15, 16]:

$$C_4H_9-O-CH=CH_2+CH_2=CH-CH_2OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_4N_9OH+CH_2=CH-CH_2-O-CH=CH_2.$$

Transeterificarea se poate realiza la 0—150°C în prezenţa sărurilor de mercur ale acizilor carboxilici [17, 18].

Eterul divinilic se prepară prin acţiunea alcaliilor (KOH) asupra β, β'-diclor-dietil-eterului (obţinut din etilen-clorhidrină, etilenă şi clor) la 160°C, în prezenţa trietanol-aminei [19];

$$ClCH_2-CH_2OH+C_2H_4+Cl_2 \longrightarrow ClCH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2Cl+HCl$$

$$(ClCH_2-CH_2)_2O \xrightarrow{KOH} CH_2=CH-O-CH=CH_2+2HCl,$$

sau prin piroliza la 700°C a α, α'-diclor-dietil-eterului (obţinut din acetaldehidă şi acid clorhidric) [20]:

$$2H_3C-CHO+2HCl \longrightarrow H_2C-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-O-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3+H_2O$$

$$(CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2})_2O \longrightarrow H_2C=CH-O-CH=CH_2+2HCl.$$

Metode preparative de laborator [1]. Metil-vinil-eterul se poate prepara prin metodele generale descrise anterior. Într-o autoclavă de 3 l prevăzută cu ventil, cu manometru, teacă pentru termometru şi manta de încălzire se introduc 40 g KOH dizolvat în 400 g metanol anhidru (minimum 99,2%), peste care se adaugă — după purjarea cu aer — acetilenă la 12—13 at.

Se încălzeşte pînă la 110°C cînd se întrerupe încălzirea; cînd temperatura a atins în interior 150°C, se îndepărtează izolaţia de pe partea superioară a

autoclavei şi se lasă să se răcească autoclava la temperatura camerei, presiunea scăzînd la 0—2 at. Se repetă operaţiile pînă la încetarea absorbţiei acetilenei (circa de 20 ori). Presiunea maximă este de 20 at, după prima introducere de acetilenă, şi pînă la 60 at, după următoarele crescînd proporţional cu formarea de eter.

La răcirea autoclavei la temperatura camerei, presiunea fiind de circa 20 at, se evacuează excesul de acetilenă iar la circa 2 at începe distilarea eterului, care se condensează într-un balon răcit puternic. La sfîrşit, autoclava se încălzeşte la 40°C. Distilatul, un lichid incolor cu miros caracteristic, care se evaporă uşor, cîntăreşte circa 690 g corespunzător unui randament de 96,4%.

Purificarea eterului se poate efectua fie prin distilare la presiune atmosferică, culegînd fracţiunea cuprinsă între 2 şi 5,9°C şi redistilînd la 5—5,2°C, fie prin spălare cu soluţie răcită de KOH 2% la 1°C sau refluxare şi distilare pe sodiu metalic.

Vinil-etil-eterul se prepară în modul următor: 200 g alcool etilic şi 20 g hidroxid de potasiu (pulbere) reacţionează la 150—160°C cu acetilena, după procedeul obişnuit. Se obţin 200 g eter, cu temperatura de fierbere de 30—36°C şi circa 60 g alcool nereacţionat. Purificarea se realizează prin spălare de 3—4 ori cu apă, urmată de purificările indicate la metil-vinil-eter.

Vinil-N-propil-eterul, vinil-N-butil-eterul, vinil-izobutil-eterul şi vinil-izoamil-eterul se prepară prin metoda descrisă anterior, lucrîndu-se la 140—150°C, cu presiuni maxime de 15—20 at, obţinîndu-se randamente de 80—90 %.

c. Tehnologie

Vinilarea alcoolilor se poate realiza atît la presiune normală cît şi la presiune înaltă. Ultimul procedeu se aplică în special la obţinerea eterilor vinilici cu temperatură de fierbere joasă.

Vinilarea se desfăşoară la 140—200°C şi la presiuni înalte, care depind de natura alcoolului.

Reacţia de vinilare este exotermă, $\Delta H_R = -30{,}7$ kcal/mol.

Efectuarea reacţiei în fază de vapori peste catalizatori solizi nu necesită ridicarea presiunii acetilenei, ci temperaturi mult mai înalte.

Catalizatorul optim este hidroxidul de potasiu, depus pe cărbune activ (50%). Conversia trece printr-un maxim de 65% o dată cu creşterea temperaturii la 225°C, la o viteză de volum de 54 l/h şi la raport molar metanol: acetilenă de 0,28 : 1 [21].

Recent [22] se indică folosirea dizolvanţilor organici inerţi, care să poată dizolva cel puţin 18 vol/vol acetilenă la presiunea normală. Se prepară soluţia de acetilenă în dizolvant, împreună cu alcoolul şi catalizatorul puternic bazic (Na, K metalic, NaOH, KOH) la 10°C şi 10—30 at şi se trece printr-o zonă de reacţie de 180°C; la 105 at se atinge un randament de 55%.

Scanned with OKEN Scanner

În fază lichidă, la presiuni şi temperaturi înalte se impun deosebite măsuri de prevedere, legate de pericolul descompunerii explozive a acetilenei. Posibilitatea efectuării reacţiei este legată de folosirea soluţiilor de acetilenă. Discontinuu, reacţia se efectuează în reactoare orizontale de presiune, prevăzute cu mantale cu circulaţie termostatată de ulei, cu regulator de temperatură. În reactor se introduce soluţia de 3—10% KOH în alcool, acetilenă la circa 5 at şi se încălzeşte la 140—180°C, temperatură la care reacţia este foarte rapidă. După consumarea acetilenei şi după răcire se poate repeta ciclul pînă la încetarea absorbţiei. Separarea produselor de reacţie se realizează prin distilare, fracţiunea eterică se purifică ulterior de alcoolul cu care formează azeotropii prin uscare pe hidroxid de potasiu sau pe sodiu metalic şi repetarea distilării.

În general, se lucrează în instalaţii cu funcţionare continuă.

Vinilarea se poate executa atît la presiune normală cît şi sub presiune.

În fig. IV.1 [28] este reprezentată instalaţia de vinilare continuă la presiune normală. Pentru corectarea pierderilor de catalizator consumat prin formarea de formiat, acetat etc., în alcoolul de alimentare se introduc alcalii pînă la o concentraţie de 1%.

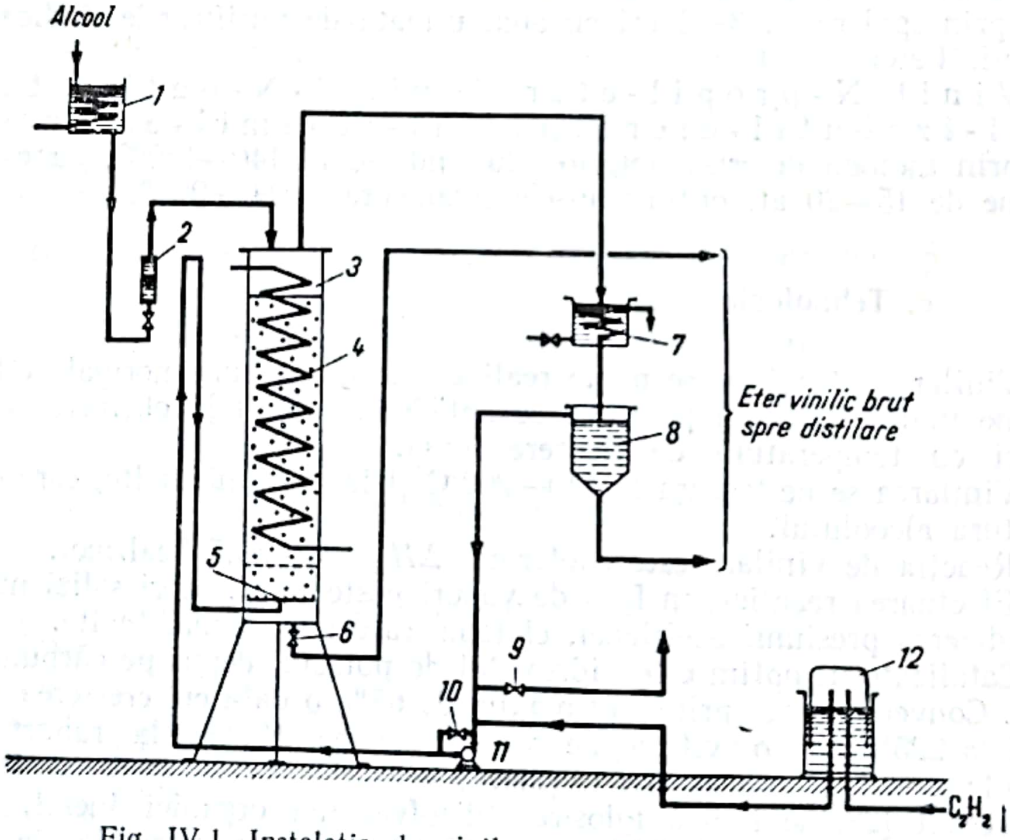


Fig. IV.1. Instalaţia de vinilare continuă fără presiune:
1 — rezervor de alcool cu circa 1% alcalii; *2* — vas de măsură; *3* — reactor de vinilare; *4* — serpentină de răcire; *5* — distribuitor de gaze; *6* — ventil; *7* — răcitor pentru gaz; *8* — separator; *9* — ventil de purjare a gazelor; *10* — ventil de recirculare; *11* — suflantă pentru alimentarea şi recircularea acetilenei; *12* — gazometru pentru acetilenă proaspătă.

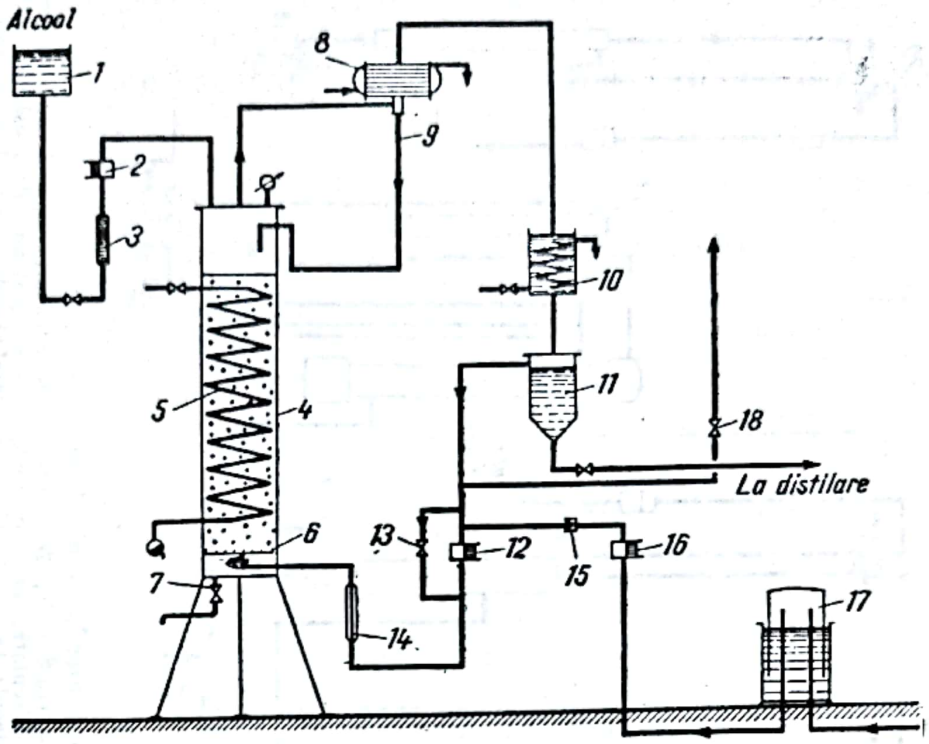


Fig. IV.2. Instalaţie de vinilare continuă sub presiune:

1 — rezervor de alcool cu 1% alcalii; *2* — pompă; *3* — rotametru; *4* — reactor de vinilare sub presiune; *5* — serpentină de încălzire; *6* — distribuitor de gaze; *7, 18* — ventile de evacuare; *8* — condensator; *9* — sifon; *10* — răcitor de gaz; *11* — separator gaz-lichid; *12* — pompă de circulaţie sub presiune; *13* — ventilul conductei de ocolire; *14* — preîncălzitor; *15* — ventil de refulare; *16* — compresor de acetilenă proaspătă; *17* — gazometru.

Vinilarea continuă sub presiune (fig. IV.2) este mai favorabilă din punct de vedere economic (consum de catalizator mai mic, randamente mai mari) [28]. Reactorul de vinilare este umplut 4/5 cu alcool care conţine 10—25% alcalii. Este foarte important controlul continuu al umplerii reactorului pentru a evita contactul direct al acetilenei cu alcaliile topite sau cu soluţiile concentrate de alcoolat, putînd duce la explozii violente. Căldura de reacţie este îndepărtată în acest caz prin evaporarea continuă a conţinutului reactorului.

Schema instalaţiei industriale de fabricare a eterilor vinilici este reprezentată în fig. IV.3.

Conţinutul în acetilenă depinde de presiunea de lucru. La presiune normală (alcooli cu C > 4) se lucrează cu o acetilenă de 85—90%; concentraţia acetilenei folosite este cu atît mai mică, cu cît presiunea este mai înaltă, atingînd 50% la 25 at, la vinilarea metanolului. Cu alcool izobutilic se lucrează la 5 at, iar cu alcool etilic la 18 at. Reactoarele au 10—13,5 m

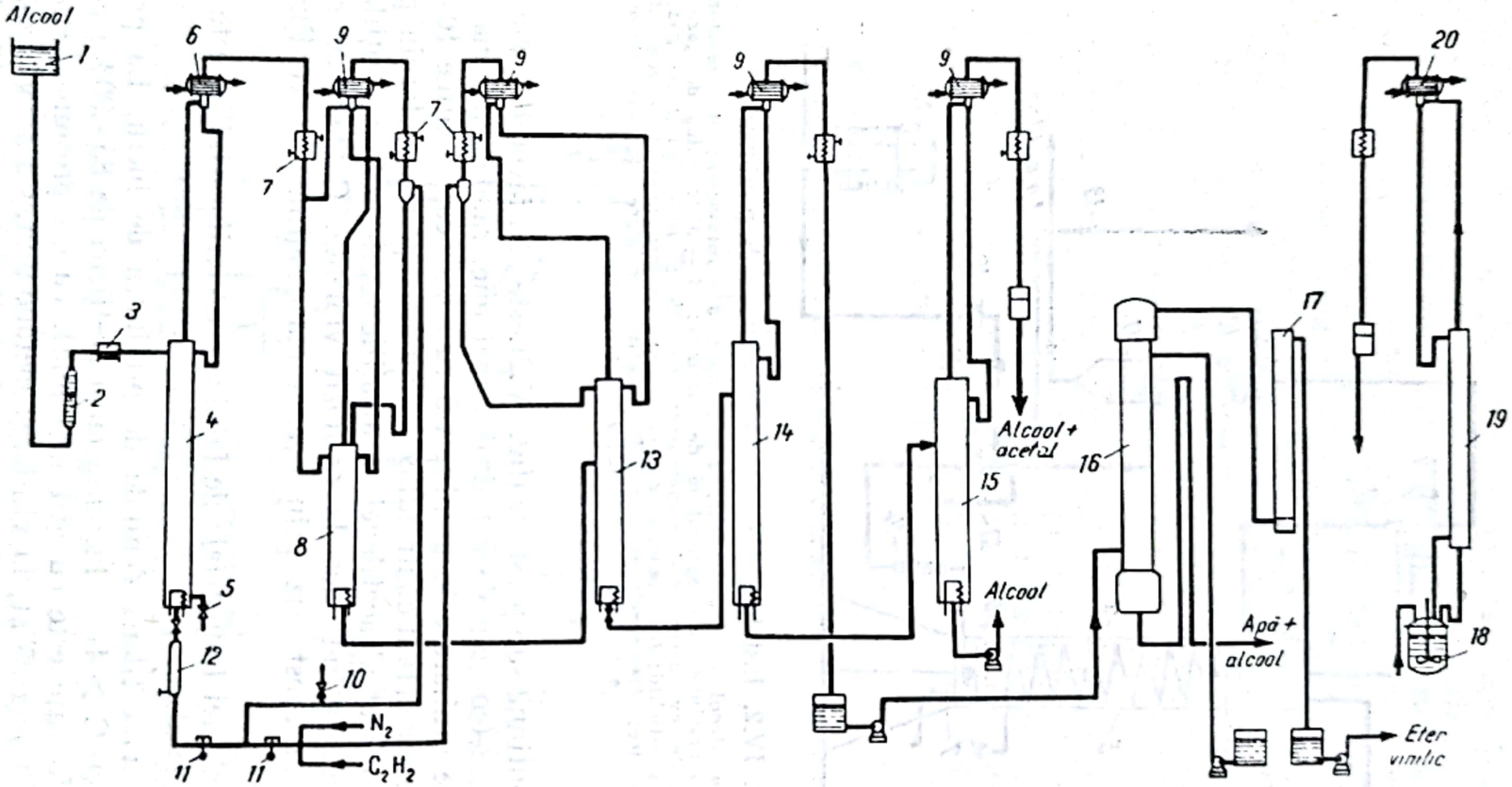


Fig. IV.3. Schema instalației de fabricare a eterilor vinilici sub presiune:

1 — rezervor de alcool; *2* — vas de măsură; *3* — pompă de presiune; *4* — reactor; *5*, *10* — ventile de evacuare; *6*, *9* — condensatoare de reflux; *7* — răcitor; *8* — coloană de degazare; *11* — pompă de recirculare; *12* — compresor; *13* — coloană de presiune joasă; *14* — coloană de separare a eterului vinilic sub formă de azeotrop eter-alcool; *15* — coloană de separare alcool-acetal; *16* — coloană de separare a azeotropului eter-alcool prin spălare cu apă; *17* — turn de uscare; *18* — blază de distilare cu agitator; *19* — coloană de separare a alcoolului de acetal, cu funcționare discontinuă; *20* — condensator.

Scanned with OKEN Scanner

înălțime și 700—800 mm diametru (volum 3,8—6,5 m³). Productivitatea este de circa 10 t eter vinilic/m³·zi.

Condițiile optime pentru obținerea eterului vinilic sînt date în tabela IV.1 [23].

Tabela IV.1

Parametrii optimi ai sintezei eterilor vinilici

Parametrul	Producția de eter vinilic 500 kg/h		
	Metilic	Etilic	Izobutilic
Temperatura, °C	160—165	155—160	150—155
Presiunea, at	20—22	18—20	4—5
KOH, % greut.	20	15	12
Debitul de alcool, kg/h	700	800	900
Debitul de KOH, kg/h	25	20	15
Debitul de acetilenă, m³/h	870	640	220
Acetilenă în amestec, % vol.	55	60	90

Eterii vinilici se pot purifica prin tratare cu soluții de fenolați alcalini [24] sau cu alcoolații unor alcooli cu număr inferior de atomi de carbon, care nu formează azeotropi cu eterul [25].

Purificarea se mai poate realiza prin distilare extractivă cu un amestec de apă — fenol; eterul, precum și alcoolul separat se supun ulterior unor distilări succesive.

Fiind foarte sensibili la acțiunea diferitelor substanțe, care pot acționa drept catalizatori cationici și modifică proprietățile polimerilor, pentru polimerizare este necesară o puritate înaltă a monomerului.

Cu excepția eterului divinilic, eterii vinilici sînt stabili chiar în prezența apei. Bine uscați, monomerii purificați pot fi stocați vreme îndelungată la temperatura camerei, fără modificări; ca o măsură de prevedere împotriva hidrolizării se adaugă 0,1% trietanol-amină, iar ca inhibitori de oxidare, sulfuri organice (de exemplu *bis*-2-hidroxi- 5-*terț*-butil-fenilsulfură). Dezinhibarea se realizează prin distilare.

Eterul divinilic polimerizează la depozitare; se stabilizează cu amoniac, amine aromatice sau fenoli.

Eterii vinilici sînt substanțe foarte inflamabile și explozive, din care cauză se impune stocarea în locuri reci, ventilate, departe de agenți oxidanți puternici și de surse de foc. Este necesar să se prevadă răcirea cu apă a rezervoarelor; incendiile se sting cu bioxid de carbon, cu tetraclorură de carbon sau cu nisip. Eterii vinilici sînt substanțe iritante.

Scanned with OKEN Scanner

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale eterilor vinilici sînt date în tabela IV.2.

Eterii vinilici se separă sub formă de azeotrop; în tabela IV. 3 sînt date proprietăţile unor azeotropi eter-alcool.

Tabela IV.2

Constantele fizice ale unor eteri vinilici

Eterul vinilic al alcoolului	Masa moleculară	Temperatura de fierbere la 760 mm Hg °C	Temperatura de topire °C	Indicele de refracţie		Temperatura de inflamabilitate °C	Solubilitatea în apă la 20°C % greut.
				n_4^{20}	n_D^{20}		
Metilic	58,1	6,0	−122	0,7125	1,3730	0	1,5
Etilic	72,10	35,6	−115,8	0,7531	1,3779	−40	0,9
n-Propilic	86,2	65,0	—	0,7678	1,3922	—	—
Izopropilic	86,2	55,1	—	0,7520	1,3862	−30	0,6
n-Butilic	100,1	94,1	−112,7	0,7792	1,4026	0	0,1
Izobutilic	100,1	83,3	−132,3	0,7682	1,3990	0	0,1
sec-Butilic	100,1	177,3	—	0,7989	1,4250	—	—
n-Octilic	156,2	65,3/6	—	0,8051	1,4258	—	—
Etil-hexilic	156,2	177,5	−100	0,810	—	45	—
Nonilic	170,3	161	0	0,81	—	—	—
Tetradecilic	240,4	144/2	—	—	—	—	—
Octadecilic	296,5	174/1	29	—	—	—	—
Metoxietilic	102,2	108,8	−82,8	0,8967	—	20	—
Decilic	180,26	76–85/2	—	—	—	—	—
Dihidroabietilic	316,5	155–170	—	—	—	—	—
Divinilic	70,1	28,3	101,0	n_{20}^{20}0,744	—	−30	—

Tabela IV.3

Compoziţia şi proprietăţile amestecurilor azeotrope ale eterilor vinilici cu alcooli

Numele componentelor		Constantele amestecului azeotrop				Alcool în azeotrop % greut.
Eterul	Alcoolul	Temperatura de fierbere la 760 mmHg °C	Indicele de refracţie		Viscozitatea la 20°C cP	
			n_D^{20}	n_4^{20}		
Vinil-etilic	Etilic	35,9–36,0	1,3778	0,7534	—	1
Vinil-*n*-propilic	Etilic	59,8	1,3835	0,7780	0,3797	17,7
Vinil-*n*-propilic	Propilic	64,9	1,3895	0,7700	0,3557	5,8
Vinil-izopropilic	Etilic	53,55	1,3831	0,7611	0,3350	11,6
Vinil-izopropilic	Izopropilic	55,2	1,3845	0,7558	0,3245	6,1
Vinil-*n*-butilic	*n*-Butilic	93,2–93,3	1,4016	0,7818	0,4727	7,6
Vinil-izobutilic	Izobutilic	82,7–82,8	1,3988	0,7705	0,4309	6,1
Vinil-izoamilic	Izoamilic	112,1–112,2	1,4097	0,7865	0,5737	12,5

Viscozităţile unor eteri vinilici sînt date în tabela IV.4.

Tabela IV.4

Viscozitatea unor eteri vinilici în funcţie de temperatură

Eterul	Viscozitatea, cP, la temperatura					
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
Vinil-etilic	0,3516	0,3318	0,3121	—	—	—
Vinil-butilic	0,5928	0,5324	0,4860	0,4428	0,4086	—
Vinil-izobutilic	0,5322	0,4849	0,4422	0,4101	0,3818	—

densitatea d_1^{20} 0,773 şi indicele de refracţie n_D^{20} 1,3989. Limitele de explozie în amestec cu aerul sînt 1,9—36,5% vol.

În fig. IV.4 şi tabela IV.5 sînt date solubilităţile reciproce ale unor eteri vinilici în apă [26], iar în fig. IV.5, spectrele în infraroşu ale unor eteri [27].

În literatura de specialitate sînt indicate limitele de inflamabilitate ale eterului vinil-etilic în aer [28] (vaporii de eteri vinilici formează amestecurile explozive cu aer la toate temperaturile), spectrele Raman [29, 30], benzile caracteristice de absorbţie ale spectrelor în infraroşu [31] şi constantele critice [32].

Tabela IV.5

Solubilitatea reciprocă în sistemul apă-eter vinilic

Eterul vinilic	Monomer în apă % greut.		Apă în monomer % greut.	
	20°C	25°C	20°C	25°C
Metilic	1,5	—	0,38	0,51
Etilic	0,9	0,61	0,2	0,35
Izopropilic	0,64	—	0,19	—
n-Butilic	0,3	0,1	0,09	0,40
Izobutilic	0,2	0,1	0,08	0,75

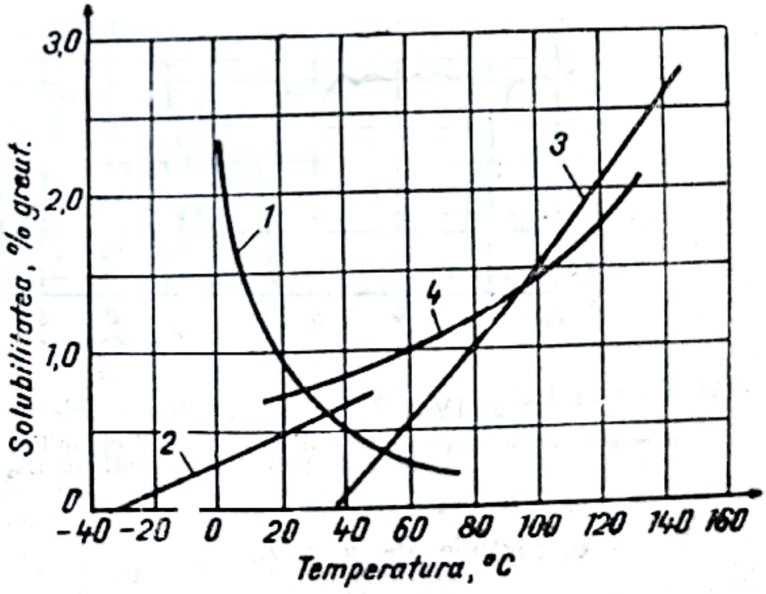


Fig. IV.4. Solubilitatea reciprocă a apei şi eterilor vinilici: *1* — eter metil-vinilic în apă (1 at); *2* — apă în eter metil-vinilic; *3* — eter izobutil-vinilic în apă; *4* — apă în eter izobutil- vinilic.

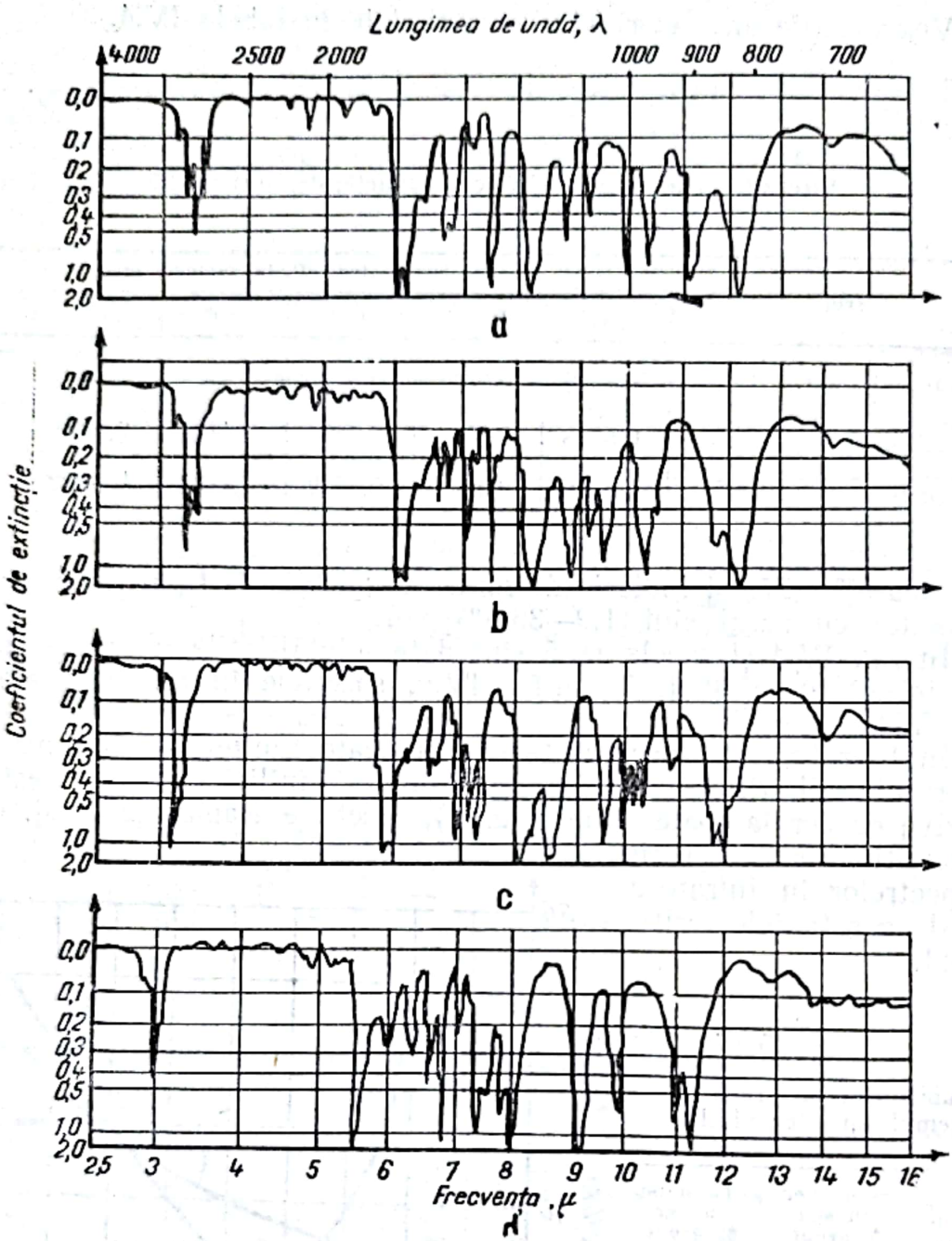


Fig. IV.5. Spectrele în infraroșu ale unor eteri vinilici:
a — eter metilic; *b* — eter etilic; *c* — eter izopropilic; *d* — eter *terț*-butilic. Soluție în CCl_4 2,5—7,5 μ; soluție în CS_2 7,5—16 μ.

e. Metode de analiză

Pentru eterul vinil-etilic se indică următoarele analize, valabile și pentru alți eteri vinilici:

— greutatea specifică la 20°C;

— conținutul în eter vinilic, prin formarea compusului de adiție cu acetat de mercur în metanol la —15°C, transformarea excesului de acetat cu $HgBr_2$ și titrarea acidului acetic cu hidroxid de potasiu alcoolic în prezența fenolftaleinei [33] sau prin iodometrie [34, 35] formîndu-se iodoform;

— aciditatea, ca acid acetic, prin titrare cu hidroxid de potasiu alcoolic;

— alcalinitatea, prin titrare cu acid clorhidric alcoolic;

— acetaldehida, prin reacție cu sulfit de sodiu;

— apa, prin metoda Karl Fischer, după adăugare de acid clorhidric alcoolic 0,1 n (cu pericol de explozie dacă se adaugă acid prea concentrat);

— culoarea, Hazen.

În gaze, eterii vinilici volatili pot fi dozați prin absorbție în H_2SO_4 40—60% și măsurarea pierderii în volum [36]. Se aplică de asemenea cromatografia de gaze.

BIBLIOGRAFIE

1. *Șostakovski, N. F.* Prostîe vinilovîe efirî. Izd. Akad. Nauk, S.S.S.R., 1952.
2. Brev. germ. 584 640; Chem. Zentr., 1933, II, p. 4 531.
3. Brev. germ. 617 543; Chem. Zentr., 1936, I, p. 643.
4. Brev. englez 369 197; Chem. Zentr., 1932, II, p. 823.
5. Brev. englez 462 903; Chem. Zentr., 1937, II, p. 4 102.
6. Brev. englez 742 955; Chem. Zentr., 1932, II, p. 4 417.
7. Brev. amer. 1 959 927; Chem. Zentr., 1934, II. p. 4 498.
8. *Kozlov. N.* J. Prikl. Him., **30**, 1957, p. 318.
9. *Duhamel, A.* Bull. Soc. chim. France, **1956**, p. 136.
10. *Sigmund, F., Uchan, R.* Monatsh., **51**, 1929, p. 234.
11. Brev. englez 763 066/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12 131 *b*.
12. *Chalmers, W.* Canad. J. Reas., **7**, 1932, p. 364.
13. *Hurd, C. D., Botteran, D. G.* J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 1 200.
14. *Böhme, H., Bentler, N.* Chem. Ber., **89**, 1956, p. 1 468.
15. Brev. englez 709 106/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 10 360 *i*.
16. *Adelman, K.* J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955. p. 1669.
17. Brev. amer. 2 760 990/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 3 654 *h*.
18. *Watanabe, W.* J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2 828.
19. *Șostakovski, N. F., Dubrova, E. V.* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. him Nauk, **1958**, p. 339.
20. Brev. amer. 2 832 807/1958; Chem. Abstr., **53**, 1958, p. 14 650 *b*.
21. *Gosh, J.* J. Inst. Petroleum (London). **19**, 1956, p. 358.
22. Brev. germ. 1 116 214/1961; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 3 335 *h*.
23. Bios Final Report 742.
24. Brev. englez 669 071/1962; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 5 422 *a*.
25. Brev. englez 787 915/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 11 889 *h*.
26. *Schildknecht, C. E., Loss, A. D., Mc. Kinley, C.* Ind. Eng. Chem., **39**, 1947, p. 181.
27. *Potts, W. I., Nyquist, R. A.* Spectrochim. Acta, **10**, 1959, p. 679.
28. *Burgogne, J., Neale, N. F.* Fuel, **32**, 1953, p. 5.

Scanned with OKEN Scanner

28. b. *Reppe, W.* Chemie und Technik der acetylen-Druckreaktionen. Ed. II, Weinheim, Verlag Chemie, 1952, p. 81.
29. *Şostakovski, N. F.*, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R, **94**, 1954, p. 261.
30. *Kirrmann, A., Chaucel, P.* Bull. Soc. Chim. France, **1954**, p. 1 338..
31. *Mikawa, Y.* Bull. Chem. Soc. Japan. **29**, 1956, p. 110.
32. *Kobe, K.* Chem. Eng., **1**, 1956, p. 50.
33. *Johnson, J.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 1 563.
34. *Siggia, S., Edsborg, R. L.* Analyt. Chem., **20**, 1948, p. 762.
35. *Şostakovski, N. F.* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. him. Nauk, 1956. p. 615.
36. Brev. japonez 8 648/1956; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 95 *f*.

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA A DOUA

MONOMERI DE POLICONDENSARE ȘI DE POLIADIȚIE

Scanned with OKEN Scanner

V

COMPUȘI HIDROXILICI

1. ETILEN-GLICOLUL

a. Generalități

Etilen-glicolul are numeroase utilizări directe și indirecte în domeniul macromoleculelor, cum și numeroase și importante alte utilizări.

Alături de acidul tereftalic, etilen-glicolul constituie o componentă a fibrelor poliesterice (polietilen-tereftalat); intră în compoziția poliesterilor nesaturați, ca ester cu acidul fumaric, maleic, acrilic și metacrilic cum și ca ester al acizilor grași naturali. Poliesterii, derivați de la etilen-glicol și acizi bibazici cu catenă lungă și anhidridă maleică au proprietăți de elastomeri vulcanizabili. Împreună cu acidul abietic se folosește ca polimer pentru lacuri și adezivi. Se utilizează, de asemenea, la prepararea unor materiale plastice fenolice.

Numeroase aplicații ale etilen-glicolului sînt în afara domeniului polimerilor; astfel, se folosește drept componentă de lichid antigel și lichide hidraulice, la sinteza de explozivi, în fabricarea celofanului, în electroliții pentru condensatoare etc.

Producția de etilen-glicol este în continuă creștere, ca urmare a dezvoltării utilizării fibrelor sintetice și utilizării lui în industria de automobile ca înlocuitor al glicerinei în lichidele antigel. Cîteva date privind dezvoltarea producției de etilen-glicol sînt date în tabela V.1.

Tabela V.1

Producția de etilen-glicol, în 10^3 t

Țara producătoare	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964
S.U.A.	—	—	558,5	536,7	650,4	658,0	664,0
Japonia	2,4	7,5	16,3	22,0	—	—	—
R.F.G.	—	—	—	—	—	32,0	—

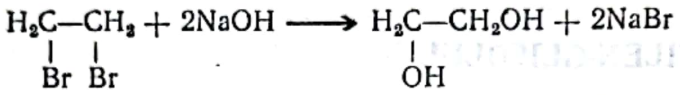
Scanned with OKEN Scanner

Aproape întreaga producţie industrială de etilen-glicol se bazează pe hidratarea etilen-oxidului provenit din etilenă prin oxidarea directă sau prin intermediul etilen-clorhidrinei; o cantitate mică se realizează în S.U.A. pornind de la formaldehidă.

b. Posibilităţi de obţinere

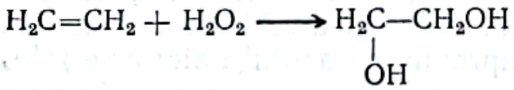
Pentru obţinerea etilen-glicolului sînt posibile mai multe metode:

— Hidroliza alcalină cu carbonat de sodiu sau cu apă sub presiune la 140—150°C a 1,2-dihalogen-etanilor:



duce la randamente care pot atinge 82% (folosirea de alcalii concentrate duce la clorură de vinil şi acetilenă); se mai propun ca agenţi de hidroliză oxizi de plumb, de argint. Deşi literatura de brevete este numeroasă [1], procesul nu a fost industrializat.

— Hidroxilarea directă a etilenei cu $KMnO_4$ [2] sau cu apă oxigenată [3—5] în prezenţă de catalizatori (OsO_4:)

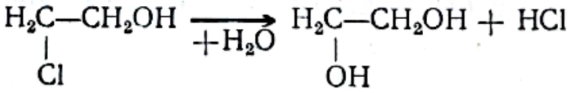


dar din cauza consumului de reactivi deficitari procedeul nu a putut fi industrializat.

— Oxidarea directă cu oxigen molecular decurge probabil prin intermediul etilen-oxidului [6] cu formare de numeroşi produşi secundari.

— Hidrogenarea zaharurilor, obţinute la condensarea formaldehidei cînd se formează un amestec complex care conţine şi glicoli [7—10].

— Hidroliza directă a etilen-clorhidrinei, fără izolarea etilen-oxidului:



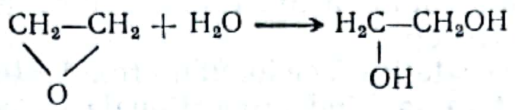
are loc în mediu alcalin [1]. Procedeul nu se aplică în practică atît din cauza restrîngerii producţiei de etilen-clorhidrină pentru etilen-oxid cît şi din cauza timpilor lungi de reacţie şi formării abundente de produse secundare.

La hidroliza etilen-clorhidrinei cu hidroxid de sodiu, introducînd etilen-clorhidrină în NaOH 10% la fierbere se formează [11]: 50% etilen-glicol, 21—27% etilen-oxid, 15—30% dietilen-glicol, 5% trietilen-glicol.

Prezenţa în hidroxidul de sodiu a unor cantităţi mici de hidroxid de magneziu favorizează formarea de acetaldehidă [13] în cantitate mare.

Se pot obține și randamente mai mari în glicol, la timpi de reacție de pînă la 5 h [12].

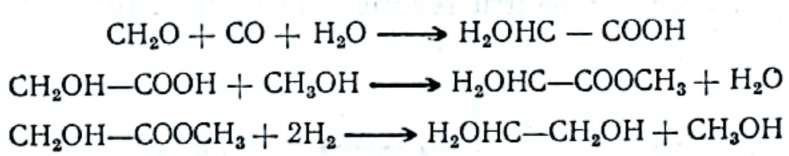
— Hidratarea etilen-oxidului:



$$CH_2-CH_2 + H_2O \longrightarrow H_2C-CH_2OH$$

constituie metoda principală de obținere a etilen-glicolului, practicată industrial. Hidratarea se conduce în general necatalitic, la temperaturi de circa 200°C și la presiuni de peste 20 at.

— De la formaldehidă, etilen-glicolul se obține printr-o succesiune de reacții:



$$CH_2O + CO + H_2O \longrightarrow H_2OHC - COOH$$

$$CH_2OH-COOH + CH_3OH \longrightarrow H_2OHC-COOCH_3 + H_2O$$

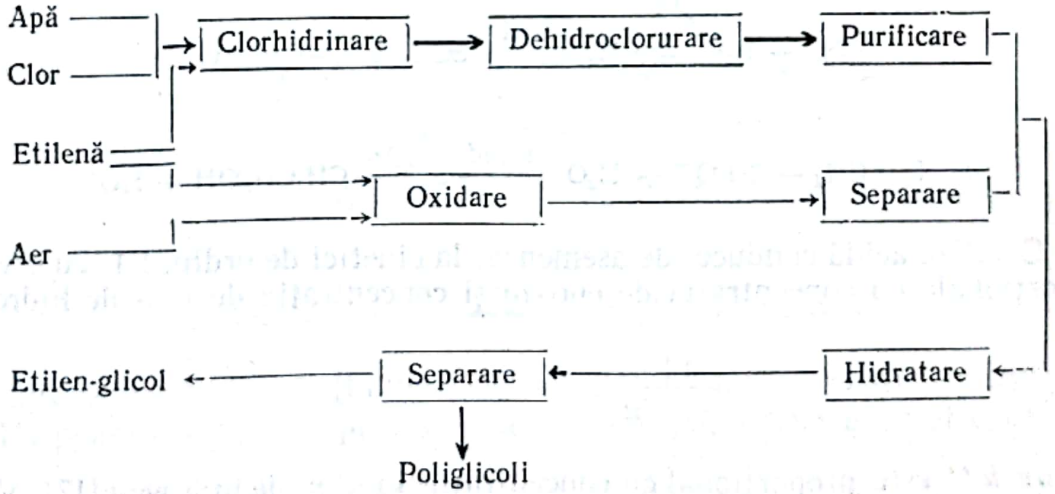
$$CH_2OH-COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow H_2OHC-CH_2OH + CH_3OH$$

cu randamente de 75%.

Dintre toate procedeele enumerate, industrial se aplică hidratarea etilen-oxidului și — în mai mică măsură procedeul bazat pe formaldehidă.

c. Tehnologie

1) **Hidratarea etilen-oxidului.** Indiferent de procedeul de obținere a etilen-oxidului (prin clorhidrinarea etilenei sau prin oxidarea directă), hidroliza la etilen-glicol se conduce în mod asemănător [14]:



Variantele tehnologice posibile ale acestei reacții sînt:

— hidratarea la presiune și temperatură înalte;

— hidratarea în cataliză acidă la presiune atmosferică și temperatură moderată;

— hidratarea catalitică în fază de vapori;
— hidratarea pe schimbători de ioni.

Reacţia este exotermă, $\Delta H = -23$ kcal/mol [15].

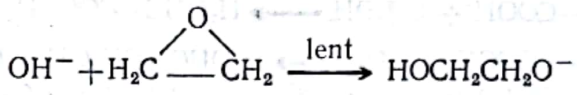
Hidratarea etilen-oxidului poate decurge după trei reacţii diferite, în funcţie de mediul de reacţie.

Reacţia hidrolitică catalizată de ionul hidroxid este un proces de ordinul 1 în soluţie alcalină, viteza sa fiind proporţională cu concentraţia de epoxid şi de ioni OH^-:

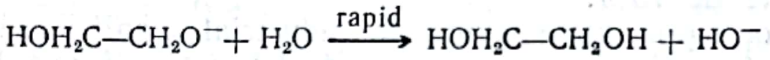
$$r = k' \text{ [epoxid] } [OH^-]$$

în care $[OH^-]$ rămîne constant la orice valoare în decursul reacţiei.

Mecanismul acceptat pentru reacţie este o substituţie nucleofilă bimoleculară:



$$OH^- + H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 \xrightarrow{\text{lent}} HOCH_2CH_2O^-$$

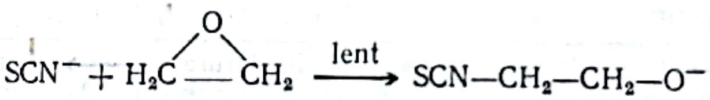


$$HOH_2C{-}CH_2O^- + H_2O \xrightarrow{\text{rapid}} HOH_2C{-}CH_2OH + HO^-$$

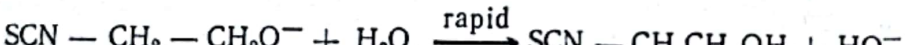
În prezenţă de anioni (Cl^-, Br^-, SCN^- etc.) în soluţie apoasă, se obţin cinetici de ordinul 2:

$$r = k'' \text{ [epoxid] [anion]}$$

deoarece anionii se consumă în reacţie:



$$SCN^- + H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 \xrightarrow{\text{lent}} SCN{-}CH_2{-}CH_2{-}O^-$$



$$SCN - CH_2 - CH_2O^- + H_2O \xrightarrow{\text{rapid}} SCN - CH_2CH_2OH + HO^-$$

Cataliza acidă conduce, de asemenea, la cinetici de ordinul 1, cu o viteză proporţională cu concentraţia de epoxid şi concentraţia de ioni de hidrogen:

$$-\frac{d\,[\text{epoxid}]}{dt} = k''' \text{ [epoxid]}$$

în care k''' este proporţional cu concentraţia ionilor de hidrogen [17]. Viteza de reacţie creşte mult cu temperatura; în tabela V.2 sînt prezentate valori ale constantei de viteză la diferite temperaturi pentru o concentraţie de ioni egală cu unitatea ($pH = 0$, k_0^{I}) şi pentru normalitate egală cu unitatea (k_0^{II}) [21].

Tabela V.2

Dependenţa vitezei de reacţie de temperatură

Temperatura, °C	k_0^1 (pentru concentraţie de ioni H egală cu unitatea)	k_0^2 (normalitate egală cu unitatea)
20	—	0,32
25	—	0,51
30	1,19	0,71
50	8,45	4,95
70	38,00	22,8

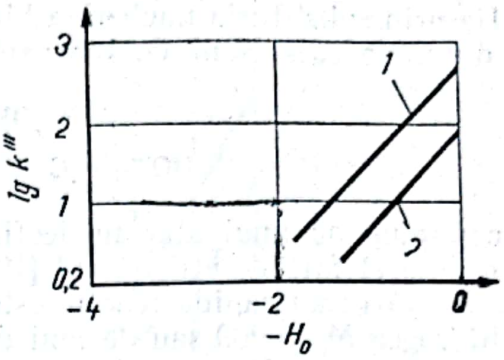


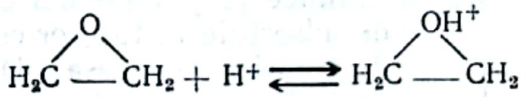
Fig. V.1. Variaţia constantei de viteză a ordinului 1 a hidratării în raport cu funcţia de aciditate H_0 la 0°C:
1 — propilen-oxid; *2* — etilen-oxid.

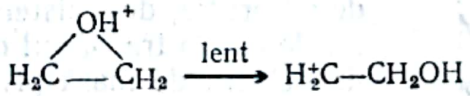
În fig. V.1 este reprezentată dependenţa constantei de viteză de funcţia de aciditate H_0 la 0°C, funcţia de aciditate fiind definită de relaţia:

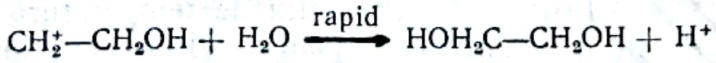
$$H_0 = -\lg \frac{C_{H^+} + f_{H^+} + f_B}{f_{BH^+}},$$

în care f_B şi f_{BH^+} sînt coeficienţii de activitate ai formelor neutre şi de acid conjugat ai indicatorului Hammett folosit la determinarea valorii H_0.

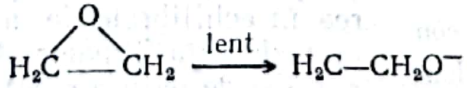
Mecanismul de reacţie cel mai plauzibil include ca treaptă determinantă de reacţie scindarea unimoleculară a acidului conjugat al etilen-oxidului [18]:

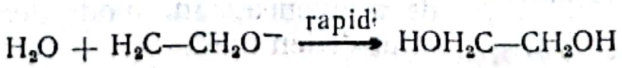




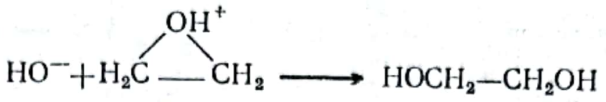


Procesul principal al hidrolizei soluţiilor apoase neutre independent de *p*H, poate decurge fie prin substituţia nucleofilă SN1 a bazei epoxidice:





fie prin substituţia nucleofilă bimoleculară SN2 a acidului conjugat al epoxidului de către ioni de hidroxid:



corespunzînd unui atac nucleofil al ionilor HO^-. Şi această reacţie este de ordinul 1 faţă de etilen-oxid [19].

Cea mai rapidă reacţie este cea în mediu acid; concentraţii de ioni de hidrogen M/15 000 sau de ioni de hidroxid de M/200 dau viteze egale cu cea în apă neutră. Pentru cele trei căi, constantele de viteză de ordinul 2 la 25°C sînt [18]:

— în cataliză bazică	$1{,}1 \cdot 10^{-4{,}3}$
— în apă neutră	$1{,}0 \cdot 10^{-8{,}3}$
— în cataliză acidă	$9 \cdot 10^{-3{,}4}$

Energia de activare pentru reacţiile necatalizate este de 19,0 kcal/mol, iar pentru cea în cataliză bazică de 18,1 kcal/mol [19].

Hidratarea etilen-oxidului pe schimbători de ioni este un fenomen complex, controlat simultan de mai mulţi factori. În fig. V.2 este reprezentată variaţia vitezei de consum a etilen-oxidului (raportată la echivalenţii acizi ai schimbătorului) în funcţie de temperatură, pentru diferite presiuni parţiale ale etilen-oxidului [20]. La hidratarea în fază de vapori, pe schimbători acizi (de exemplu tip Amberlite IR-120), se constată existenţa a două tipuri de reacţie.

În zona de temperatură joasă (115—170°C) treapta determinantă de viteză implică viteza reacţiei chimice [21] împreună cu relaţii de echilibru de adsorbţie al tuturor componentelor şi viteza de transfer de masă. Distribuţia de produşi depinde de comportarea produşilor în echilibrul de adsorbţie, de rezistenţa la difuziune a filmului de gaz la transferul de masă, şi în special de debitul de masă prin strat, dar este independentă de raportul abur-etilen-oxid.

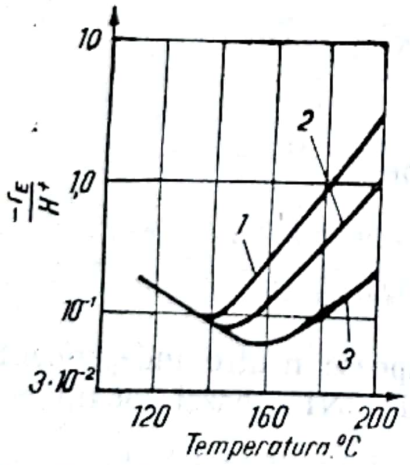


Fig. V.2. Variaţia vitezei de consum — $\frac{r_E}{H^+}$ a etilen-oxidului în funcţie de temperatură, la diferite presiuni:
1 — 0,12 at; 2 — 0,09 at; 3 — 0,06 at.

În regim de temperatură înaltă, determinante pentru viteza totală a procesului sînt viteza de adsorbţie a etilen-oxidului de pe centrele active şi viteza de transfer de masă din faza gazoasă a produşilor. Distribuţia produşilor de reacţie depinde de comportarea în echilibrele de adsorbţie a produşilor, de rezistenţa filmelor de gaz la transferul de masă şi de natura reacţiei; distribuţia depinde, de asemenea, în mod deosebit de raportul abur-etilen-oxid.

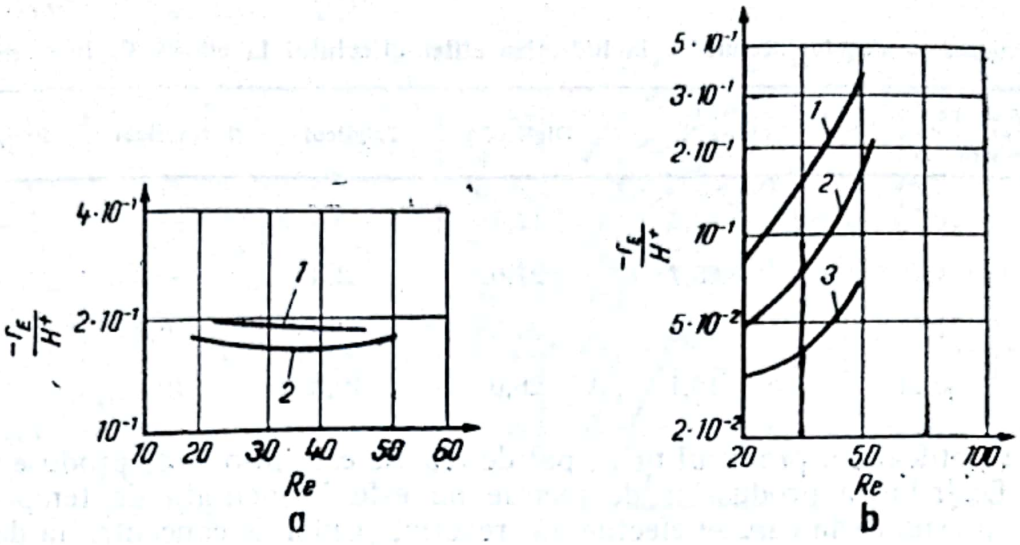
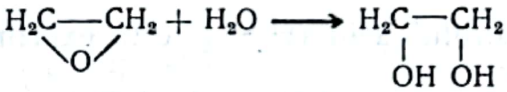


Fig. V.3. Variaţia vitezei de consum $-\frac{r_E}{H^+}$ a etilen-oxidului în funcţie de numărul Reynolds la diferite presiuni parţiale:
a — la 115°C: *1* — 0,09 at; *2* — 0,03 at; *b* — la 170°C; *1* — 0,012 at; *2* — 0,09 at; *3* — 0,07 at.

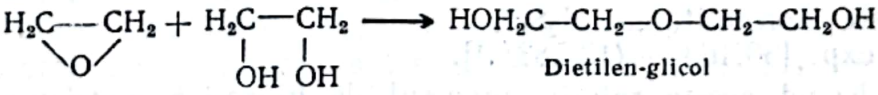
Comportarea diferită în cele două zone de temperatură de reacţie este ilustrată în fig. V.3, *a* şi *b*, în care este dată viteza de consum a etilen-oxidului $-\frac{r_E}{H^+}$ (raportată la echivalenţii acizi ai catalizatorului) pentru 115 şi 170°C, în funcţie de numărul Reynolds, la diferite presiuni parţiale ale etilen-oxidului. Pentru diferiţii factori enumeraţi s-au obţinut corelări semicantitative [20, 21].

Reacţia de hidratare a etilen-oxidului nu conduce numai la etilen-glicol. Pe lîngă reacţia cu apa,

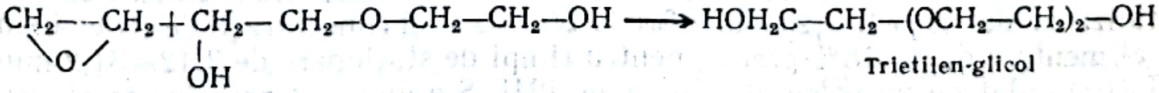


(1)

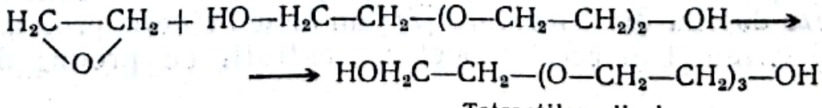
etilen-oxidul reacţionează cu glicolul şi cu produşii de condensare ulterioară:



Dietilen-glicol (2)



Trietilen-glicol (3)



Tetraetilen-glicol (4)

Tabela V.3

Formarea produselor secundare la hidroliza etilen-glicolului la 90—95°C, în % mol

Apă pentru etilen-oxid mol/mol	Monoglicol	Diglicol	Triglicol	Tetraglicol	Poliglicol
10,5	82,3	12,7	—	—	—
4,2	65,7	27,0	2,3	—	—
2,1	47,2	34,5	13,0	0,3	—
0,61	15,1	26,0	19,8	19,0	14,5

Întotdeauna, produsul principal de reacţie este însoţit de produse secundare. Distribuţia produselor de reacţie nu este influenţată de temperatura sau de presiunea la care se efectuează reacţia, şi nici de concentraţia de catalizator [22, 23]. O influenţă mare asupra distribuţiei are raportul etilen-oxid : apă alimentată (tabela V.3).

Pentru sistemul de reacţii menţionat, asumîndu-se pentru fiecare, ordinul de reacţie 1 în raport cu fiecare component, se obţine sistemul de ecuaţii:

$$r_1 = k_1\,[C_2H_4O][H_2O]$$
$$r_2 = k_2[C_2H_4O][EG]$$
$$r_3 = k_3[C_2H_4O][2EG]$$
$$r_4 = k_4[C_2H_4O][3EG]$$

în care [EG] este concentraţia etilen-glicolului, [2EG] a dietilen-glicolului, iar [3EG] a trietilen-glicolului.

Experimental s-a găsit raportul:

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 = 1{,}0 : 2{,}1 : 2{,}2 : 1{,}9$$

Efectul catalizatorului acid (H_2SO_4) este exprimat prin relaţia:

$$k_1 = \Phi N[\text{l/mol.min}]$$

în care:

N este normalitatea H_2SO_4;

$\Phi = \exp.\ [30{,}163 - (10{,}583/\tau)]$.

Considerînd aceste relaţii, procesul de hidroliză a etilen-oxidului în cataliză acidă (H_2SO_4 0,25—0,50%) la 50—65°C şi concentraţii de etilen-oxid în alimentare de 9—18% greut., pentru timpi de staţionare de 3,12—31,2 min a fost simulat pe un calculator analogic [24]. S-a elaborat prin încercări succesive, pe baza datelor din literatură [21] un model cinetic programat pe calculator; s-au determinat pe acest model concentraţii de produs de stare staţionară.

Exemple de distribuţii obţinute sînt prezentate în tabela V.4. Efectul temperaturii şi concentraţiei catalizatorului scad la prelungirea timpului de staţionare. Aceste rezultate sînt ilustrate în fig. V.4. Concentraţia de etilen-oxid în alimentare nu influenţează conversia totală la glicoli a etilen-oxidului. La timpi de staţionare mai îndelungaţi, numai concentraţia alimentării are un efect pronunţat asupra randamentului în etilen-glicol, care scade cu creşterea concentraţiei în etilen-oxid. În toate cazurile se obţin randamente de peste 70—95% care variază în limite strînse în timp. Simularea pe aceeaşi schemă a sistemului de control a temperaturii a confirmat faptul că la diluţii mari (sub 13,5% greut.), în cazul alimentării cu reactanţi la temperatură ambiantă, sistemului trebuie să i se furnizeze căldură pentru a fi menţinut la circa 60°C [25].

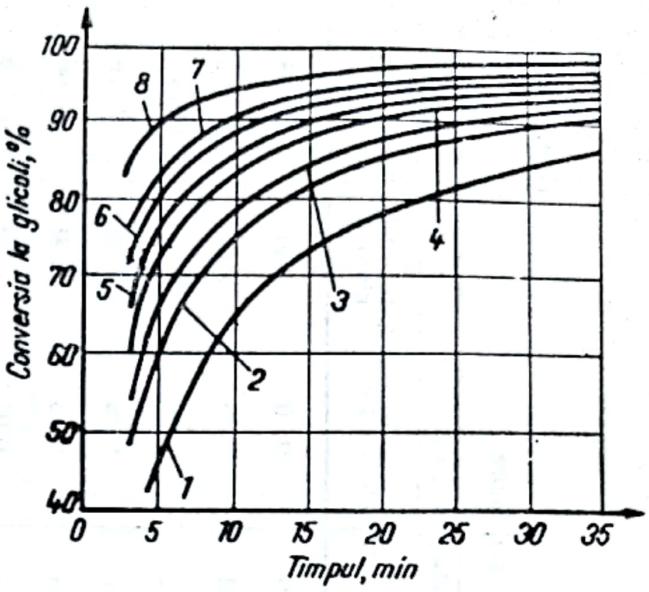


Fig. V.4. Variaţia conversiei totale a etilen-oxidului la glicol în funcţie de timp, de temperatură şi de concentraţia catalizatorului la un conţinut de 13,5% etilen-oxid în alimentare:
1 — 50°C, 0,25% H_2SO_4; *2* — 55°C, 0,25% H_2SO_4; *3* — 60°C, 0,25% H_2SO_4; *4* — 65°C, 0,25% H_2SO_4; *5* — 50°C, 0,50% H_2SO_4; *6* — 55°C, 0,50% H_2SO_4; *7* — 60°C, 0,50% H_2SO_4; *8* — 65°C, 0,50% H_2SO_4.

Hidratarea catalitică. În prezenţa unor cantităţi mici de acid (oxalic, sulfuric, fosforic) temperatura de hidratare poate fi coborîtă la 50—100°C. Etilen-oxidul se dizolvă în 0,5% greut. H_2SO_4. Soluţia se menţine la 50—70°C timp de 30 min, şi apoi se supune separării. Soluţia acidă se elimină continuu din reactor.

Cum acidul sulfuric dă cu glicolul un complex solubil care nu poate fi tratat ca acid liber sau precipitat cu clorură de bariu, recuperarea glicolului este dificilă şi necesită trecerea prin coloane cu schimbători de ioni care reţin anionii [26]. Drept catalizator s-a propus şi bioxidul de sulf [27], care se poate elimina ulterior prin desorbţie.

Hidratarea necatalitică. Condiţiile de coroziune şi dificultăţile de purificare ale procedeului anterior pot fi evitate prin hidroliza în apă neutră la presiune şi temperatură.

Una dintre instalaţiile folosite este reprezentată în fig. V.5.

Fabricarea etilen-glicolului foloseşte etilen-oxidul brut şi apă provenită de la instalaţiile de concentrare şi de rectificare a glicolului, completată cu o cantitate mică care se consumă. Se realizează o soluţie de circa 13% etilen-oxid menţinută prin răcire la circa 25°C pentru a evita degajările de etilen-oxid.

Tabela V. 4

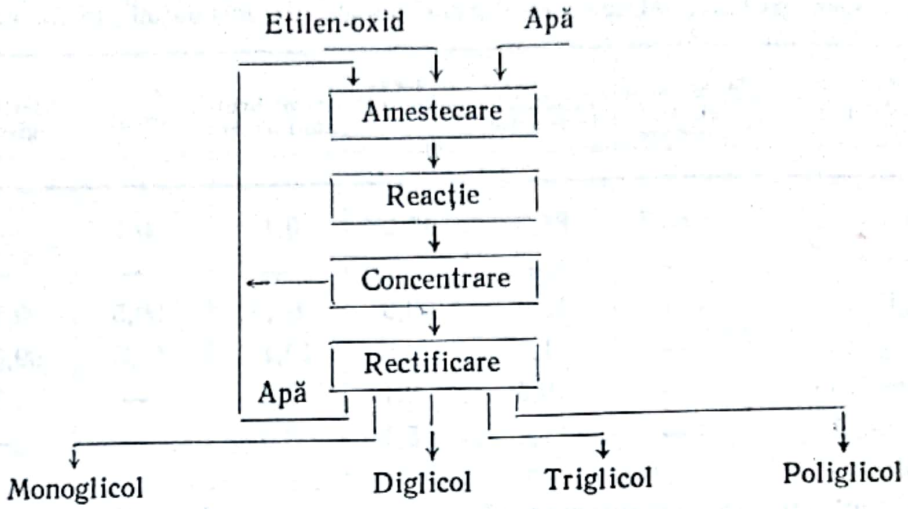
Compoziţia efluentului la diferiţi timpi de staţionare

Temperatura °C	Timpul de staţionare min	Compoziţia efluentului, % greut.						
		Etilen-oxid	Apă	Etilen-glicol	Dietilen-glicol	Trietilen-glicol	Tetraetilen-glicol	Total [1]
50	31,2	1,27	87,69	9,53	1,09	0,10	0,01	99,94
	25,0	1,52	87,95	9,23	1,03	0,09	0,00	100,07
	18,7	1,93	88,11	8,85	0,92	0,08	0,00	100,14
	12,5	2,62	88,05	8,03	0,77	0,06	0,00	99,78
	6,25	4,07	88,79	6,38	0,48	0,03	0,00	100,00
	3,12	5,62	89,48	4,50	0,24	0,01	0,00	100,10
60	31,2	0,52	87,61	10,32	1,26	0,13	0,01	100,10
	25,0	0,64	87,39	10,17	1,23	0,13	0,01	99,82
	18,7	0,83	87,77	10,01	1,18	0,12	0,01	100,17
	12,5	1,19	87,64	9,58	1,09	0,11	0,01	99,87
	6,25	2,11	88,01	8,61	0,88	0,08	0,00	99,94
	3,12	3,43	88,66	7,11	0,60	0,04	0,00	100,09

[1]) Diferenţa faţă de 100 exprimă precizia calculului.

Scanned with OKEN Scanner

Schema este următoarea:



Soluţia apoasă, cu 13% etilen-oxid, pompată sub o presiune de 19 kgf/cm² se preîncălzeşte într-un schimbător de căldură în contracurent cu produsele de reacţie şi pătrunde în reactor.

Reactorul constă dintr-o coloană în care este montată o serpentină prin care pătrunde de jos în sus soluţia de etilen-oxid, preîncălzindu-se în continuare pe seama căldurii de reacţie care se degajă în afara serpentinei.

Pentru demararea reacţiei şi controlul temperaturii se foloseşte un sistem auxiliar de încălzire-răcire. Reacţia are loc la 200°C.

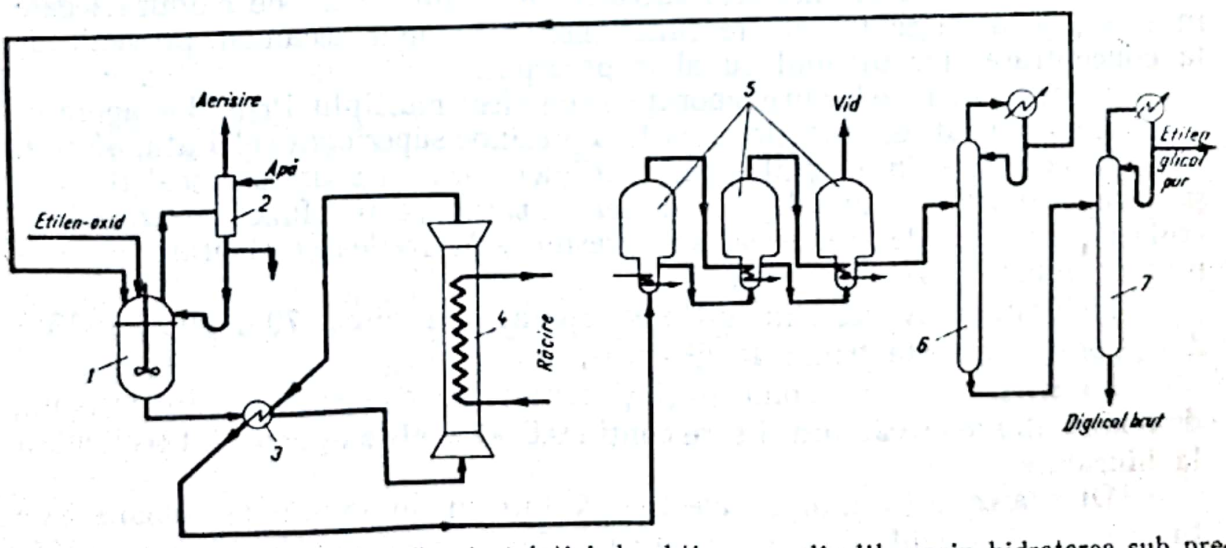


Fig. V.5. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a glicolilor prin hidratarea sub presiune a etilen-oxidului:

1 — vas de dizolvare; *2* — vas de spălare cu apă; *3* — schimbător de căldură; *4* — reactor; *5* — evaporatoare în trepte; *6* — coloană de deshidratare; *7* — coloană pentru obţinerea glicolului pur.

Tabela V. 5

Compoziţiile produselor în diferite puncte ale instalaţiei, în % greut.

Compoziţia	Amestecul de alimentare	Produsul de reacţie	Concentratul de etilen-glicol	Glicol brut anhidrizat	Glicol	Dietilen-glicol	Trietilen-glicol
Apă	85,7	81,0	15,0	0,1	0,1	—	—
Etilen-oxid	—	—	—	—	—	—	—
Etilen-glicol	0,9	15,0	69,3	81,3	99,5	0,26	—
Dietilen-glicol	—	1,8	8,5	10,1	0,35	99,04	2,5
Trietilen-glicol	—	0,5	2,1	2,5	—	0,70	45,1
Polietilen-glicol	—	1,1	5,1	6,0	—	—	52,4

Reactorul se caracterizează printr-un raport înălţime: diametru de peste 20, cu o încărcare de circa 2,7 t etilen-oxid/m².h.

Timpul de staţionare este 30 min.

Produsul de reacţie, o soluţie de glicol în apă de circa 16% greut. şi cu 3—4% di- şi poliglicol, este colectat, după ce a cedat căldura de reacţie reactanţilor.

După detentă se pot separa eventual mici cantităţi de acetaldehidă (0,02%) şi etilen-oxid nereacţionat.

În tabela V.5 sînt date compoziţiile produselor în diferite puncte ale instalaţiei.

Concentrarea soluţiei de etilen-glicol şi distilarea etilen-glicolului. Soluţia de etilen-glicol este preîncălzită succesiv în schimbătoare de căldură legate în serie; primele schimbătoare funcţionează cu abur secundar provenit de la concentrare, iar ultimul cu abur proaspăt.

Concentrarea are loc în evaporatoare cu efect multiplu. Primul evaporator încălzit cu abur direct funcţionează la o presiune superioară celei atmosferice. Vaporii colectaţi în primul aparat, alimentează atît un preîncălzitor cît şi evaporatorul celui de al doilea aparat, care funcţionează după acelaşi principiu, de asemenea, sub presiune. Al treilea şi al patrulea evaporator funcţionează sub vid.

Lichidul provenit din ultimul aparat, cu circa 70% glicol şi 15% di- şi poliglicol este trimis la distilare.

La sfîrşit, vaporii condensaţi şi reuniţi cu condensatele din sistemul de schimbătoare de căldură şi care conţin 0,5—1% etilen-glicol sînt recirculaţi la hidratare.

Distilarea glicolului se efectuează într-un ansamblu de coloane care funcţionează sub vid, ale cărui condiţii de funcţionare sînt date în tabela V.6.

În prima coloană cu circa 28 talere teoretice care funcţionează la 60 mm Hg are loc eliminarea apei dizolvate în glicoli; condensatul la 60°C,

Tabela V. 6

Condiţiile de funcţionare a sistemului de coloane la distilarea etilen-glicolului

Parametrul	Coloana I	Coloana II	Coloana III	Coloana IV
	Deshidratarea	Obţinerea glicolului	Obţinerea dietilen-glicolului	Obţinerea trietilen-glicolului
Presiunea în vîrf mm Hg	60	20	7	6
Temperatura în vîrf °C	60	105	125	175
Presiunea la bază mm Hg	—	70	50	20
Temperatura la bază °C	145	143	185	200

care conţine cantităţi mici de glicol (1%), este folosit parţial ca reflux, restul fiind recirculat la hidratare. Glicolul brut anhidrizat, de circa 81% mai conţine 0,1% apă.

Produsul de bază, la circa 145°C, este alimentat în cea de a doua coloană cu 30 talere teoretice care funcţionează la 20 mm Hg.

Vaporii, la temperatura de 105°C, constituiţi din glicol de 99,5% sînt condensaţi.

Produsul de bază al acestei coloane, format din glicoli superiori care conţin monoglicol rezidual este alimentat la o a treia coloană care funcţionează la 7 mm Hg; în această coloană se separă în cap monoglicolul cu o cantitate mică de glicol care se recirculă la alimentarea celei de-a doua coloane.

Produsul de bază, colectat şi depozitat, este supus ulterior, succesiv, distilării în două coloane din care prima cu 30 talere teoretice şi se obţine: dietilen-glicol de 99% la 7 mm Hg şi 125°C în vîrf, şi 185°C în bază, şi trietilen-glicol de circa 45% (cu peste 50% poliglicoli) la 6 mm Hg şi 175°C în vîrf şi 20 mm Hg şi 200°C în bază.

Alimentarea în aceste coloane se poate face la diferite nivele, instalaţia servind şi la separarea glicolilor superiori (di- şi trietilen-glicol) cînd aceştia constituie produsul principal de reacţie, etilen-oxidul fiind atunci dizolvat în soluţie de monoglicol 55% (aşa numitul regim de glicol).

Raportul mono-di-triglicol depinde de condiţiile de lucru şi în special de raportul apă : etilen-oxid. Prin varierea acestui raport se poate dirija reacţia spre formarea preponderentă de etilen-glicol cu o cantitate foarte mică de diglicol; prezenţa glicolului în apa de hidratare poate duce la formarea predominantă de diglicol (tabela V.7).

Pe măsura reducerii raportului apă : etilen-oxid, cantitatea de produse secundare creşte.

Pentru a evita pierderile care au loc prin reacţia glicolului cu etilen-oxidul încă nehidrolizat, s-a propus contactarea apei cu etilen-oxid într-o serie de zone de distilare interconectate, cu eliminarea rapidă a glicolului produs [28].

Tabela V. 7

Distribuţia produselor de reacţie la hidroliza etilen-oxidului la 200°C

Raportul apă : etilen-oxid : monoglicol volume	Distribuţia produselor, % greut.			Regimul de lucru pe
	Monoglicol	Diglicol	Triglicol	
9 : 1,5 : 0	87,5	10,0	2,5	Glicol
4,5 : 1,5 : 4,5	—	80,0	20,0	Diglicol

Randamentul final faţă de etilen-oxid este de circa 70%.

Produsul comercial uzual conţine circa 0,5% apă. Pentru folosirea lui la sinteza fibrelor poliesterice, conţinutul în apă trebuie coborît la 0,2%, prin distilare.

În tabela V.8 sînt date condiţiile de calitate pentru etilen-glicol.

Hidratarea catalitică în fază de vapori. Pînă în prezent nu s-a reuşit obţinerea unui catalizator activ şi selectiv pentru hidratarea etilen-oxidului în fază de vapori. S-au propus oxidul de argint pe alumină [15], fosfatul de calciu [29] etc.

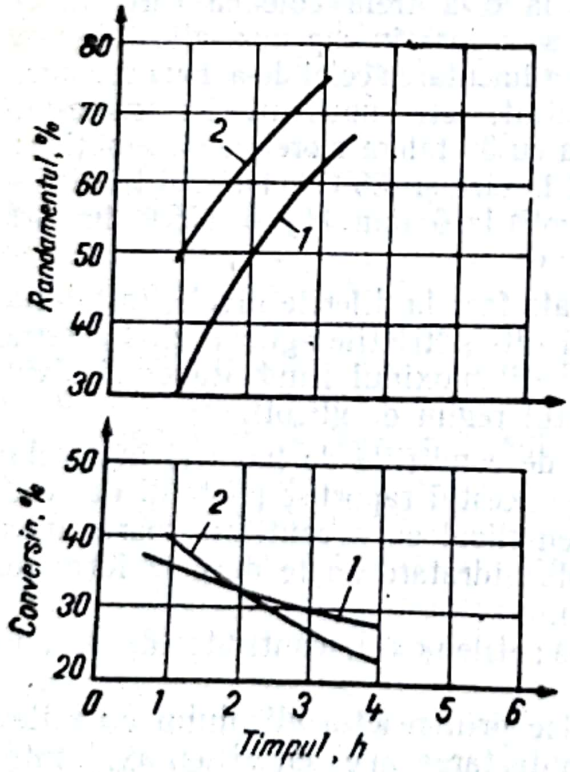


Fig. V.6. Hidratarea catalitică a etilen-oxidului în fază de vapori:
1 — catalizator acid; *2* — catalizator bazic.

Pentru reacţia exotermă în fază de vapori:

$$C_2H_4O_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons (CH_2OH)_{2(g)}$$

($\Delta H = -23$ kcal/mol), constanta de echilibru calculată la 300°C este de $3 \cdot 10^3$, indicînd conversia completă. Cu catalizatorii studiaţi — silice, alumină — se obţin conversii aproximativ identice, dar randamentele sînt mai mari pentru cei bazici (fig. V.6).

Conversiile sînt de 20—30% cu randamente de 80—40%, după circa 5 h de funcţionare. Catalizatorul menţionat, de argint pe suport, este mai activ, formîndu-se mai puţine aldehide, dar activitatea sa scade rapid în timp prin formarea de produse secundare nevolatile.

Hidratarea pe schimbători de ioni. După cum s-a mai arătat, hidratarea catalitică este legată de dificultăţi de izolare a produsului, iar cea necatalitică

Tabela V. 8

Condiţiile de calitate pentru etilen-glicol

Condiţiile de calitate	Pentru utilizări generale				Pentru fibre
	TGL 8078/1960 R.D.G.	Brit-Stand 2537/1955 Anglia	S.U.A.		
Aspectul		clar, incolor	fără suspensii		
Densitatea la 20°C g/cm³	1,112—1,114	1,116—1,118 15,5/16,5°C 1,114—1,116 20/20°C	1,1151—1,1156 20/20°C	1,114±0,0015	1,112—1,114
Limitele de fierbere la 760 mm Hg, °C	192,0—202,0	—	1930—2190	—	
Intervalul de distilare	min. 95% pe un interval de 7°C	min. 95% între 194—199°C	—	min. 90% între 196—198°C	min. 97% între 196–198°C la 760 mm Hg
Apa, % max.	0,7	—	0,3	0,5	0,2
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,430—1,432	—	—	—	1,4318
Cenuşă, % max.	—	0,01	0,005 g/100 m³	0,015	0,001
Alcalinitatea la fenol-ftaleină	—	lipsă	—	—	—
Aciditatea (ca acid acetic)		max. 0,01%	max. 0,01%	max. 0,01%	max. 0,005 mg KOH/100 g etilen-glicol
Clor (ca NaCl), % max.		0,01	—	—	0,002
Sulfat SO_4^{2-}, % max.	—	—	—	—	0,002
Solubilitatea în apă la 25°C	—		completă	completă	completă
Culoarea			max. 15 (APHA)	sub 10° Hazen	max. 5° Hazen
Dietilen-glicol					max. 92%
Puritatea					min. 99,8%
Fier					0,5—1 p.p.m.
Metale grele					max. 0,0005%

Scanned with OKEN Scanner

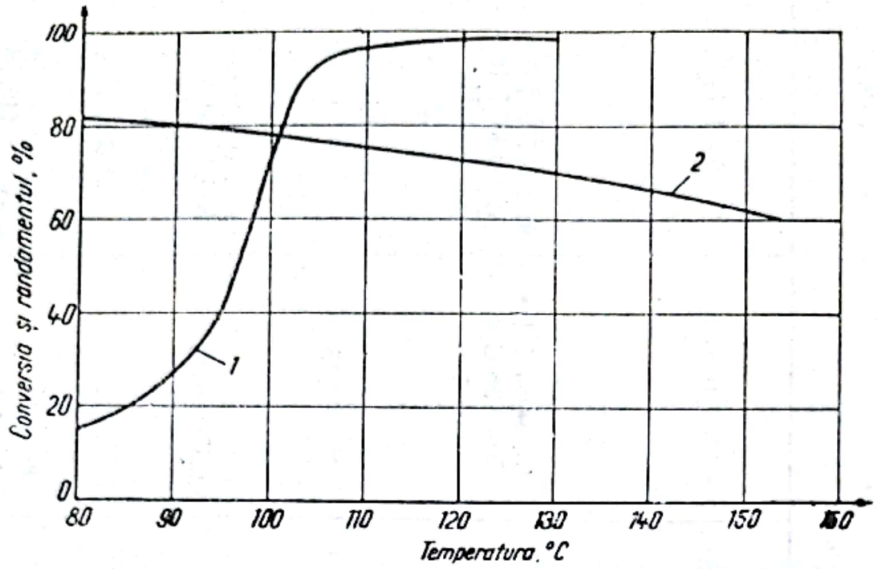


Fig. V.7. Hidratarea pe schimbători de ioni:
1 — conversia; *2* — randamentul.

de presiuni şi temperaturi înalte. Nereuşindu-se elaborarea unei soluţii tehnice acceptabile pentru hidratarea catalitică în fază de vapori, s-a studiat folosirea schimbătorilor de ioni.

Atît formele acide cît şi cele bazice de schimbători de ioni catalizează hidratarea în sistem heterogen. Influenţa temperaturii este reprezentată în fig. V.7. La 120°C conversia este totală, randamentul scăzînd puţin [30]. Pentru a se evita formarea glicolilor superiori este necesar un mare exces de apă 12 : 1 mol.

2) **Etilen-glicol din formaldehidă** [1, 31, 32]. Procesul se bazează pe hidrogenarea unui ester al acidului glicolic, produs prin reacţia formaldehidei, oxidului de carbon şi a apei la presiune înaltă [33, 34].

Schema instalaţiei este reprezentată în fig. V.8.

Vaporii care constau din 1 vol. formaldehidă şi 1 vol. apă, aşa cum se obţine la oxidarea catalitică a metanolului, se introduc la baza unei coloane de absorbţie; aici se contactează cu un dizolvant care constă din aproximativ 2 p. acid glicolic, 1 p. apă şi 0,02 p. acid sulfuric. Soluţia rezultată, care iese pe la baza coloanei şi avînd compoziţia 2 p. acid glicolic, 1 p. formaldehidă, 2 p. apă şi 0,02 p. acid sulfuric, este alimentată într-un reactor concomitent cu un curent de oxid de carbon introdus în exces, la 200°C şi 700 at. Timpul de contact este de sub 5 min.

Formaldehida şi oxidul de carbon reacţionează pentru a produce un efluent format din 3 p. în greutate acid glicolic, 1 p. apă, şi 0,02 p. acid sulfuric. Amestecul se distilă sub vid, la 80—100 mm Hg, astfel încît de la baza coloanei să se separe acid glicolic. În capul coloanei, vaporii cu compoziţia 2 p. acid glicolic, 1 p. apă, se reîntorc la absorbţie. Randamentul în acid glicolic este de 90—95%.

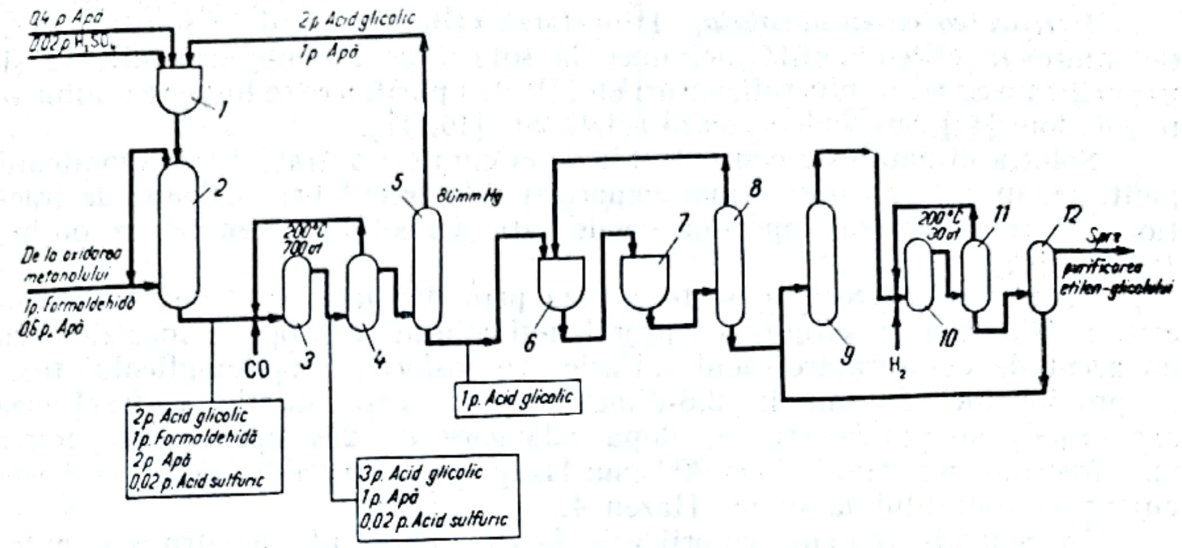
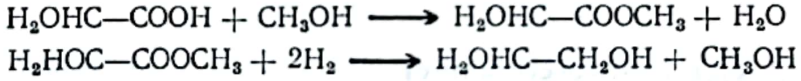
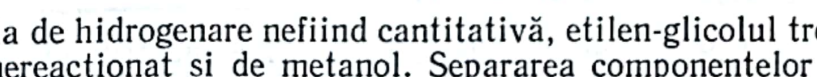


Fig. V.8. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a etilen-glicolului din formaldehidă: *1* — vas de amestec; *2* — coloană de absorbţie a formaldehidei; *3* — reactor de condensare; *4* — vas de detentă; *5* — coloană de distilare în vid; *6* — vas de esterificare; *7* — vas de neutralizare; *8* — coloană de distilare a metanolului; *9*—coloană de distilare a esterului glicolic; *10* — reactor de hidrogenare; *11* — vas pentru recuperarea metanolului; *12* — vas pentru separarea etilen-glicolului.

Acidul glicolic de la baza coloanei se purifică prin esterificare cu metanol urmată de distilare. Esterul rezultat este redus cu mare exces de hidrogen (circa 30:1 vol.) în prezenţa catalizatorilor de cromit de cupru la circa 200°C şi la 30 at şi la viteze de volum de 20 000 h^{-1}. Randamentul este de circa 90—95%. La presiuni şi mai înalte, 100—400 at, se poate folosi un catalizator pe bază de cupru — oxid de magneziu [34—39].



$$H_2OHC—COOH + CH_3OH \longrightarrow H_2OHC—COOCH_3 + H_2O$$



$$H_2HOC—COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow H_2OHC—CH_2OH + CH_3OH$$

Reacţia de hidrogenare nefiind cantitativă, etilen-glicolul trebuie separat de esterul nereacţionat şi de metanol. Separarea componentelor — deşi diferenţele între temperaturile de fierbere sînt mari — se realizează greu prin simplă distilare, avînd loc condensări şi transesterificări. Separarea se efectuează prin trecerea unor cantităţi mici din amestecul de reacţie pe suprafeţe încălzite, cu 5—10°C peste temperatura de fierbere iniţială a amestecului.

Vaporii rezultaţi, mai bogaţi în componentul uşor, sînt colectaţi şi condensaţi; repetarea operaţiei, la temperaturi maxime de 125°C (cu reducerea presiunii) şi timpi de contact sub 1 h, permite o separare efectivă cu pierderi minime. La 150°C pierderile sînt mari.

Consumul de formaldehidă soluţie 37% în anul 1960 pentru acest procedeu a fost apreciat la circa 135 000 t [40], ceea ce ar corespunde la circa 85 000 t etilen-glicol. Se pare că mai este în construcţie o uzină bazată pe acest procedeu [41].

S-a mai propus, fără a se aplica industrial, condensarea continuă a formaldehidei la carbohidraţi [42], care se pot hidrogena la glicol [43, 44].

Purificarea etilen-glicolului. Hidratarea etilen-oxidului în soluţie acidă sau hidroliza etilen-clorhidrinei duce la soluţii de etilen-glicol, diluate şi impurificate cu acizi minerali, săruri etc. Pentru purificare se folosesc schimbători de ioni [45] care îndepărtează acizii tari [46, 47].

Soluţia diluată este concentrată, după cum s-a arătat, în evaporatoare multiple, în care glicolul diluat vaporizat este trecut prin coloane de fracţionare, cu refluxarea vaporilor condensaţi. Glicolul concentrat se obţine la bază [48].

Separarea de eteri se poate realiza prin distilare azeotropă cu hidrocarburi [49]. Pentru eliminarea propilen-glicolului se propune încălzirea cu un agent de deshidratare, acid sulfuric sau fosforic. Propilen-glicolul trece în propionaldehidă sau în 2,6-dimetil-dioxan care distilă în fracţiunea apoasă [50]; simpla redistilare, după adăugare de 2% apă, cu separarea unei fracţiuni pînă la 78°C la 300 mm Hg [51] elimină aldehidele şi coboară culoarea produsului la indice Hazen 4.

În general problema culorii este foarte importantă, pentru a se putea obţine fibre poliesterice de calitate superioară. Se poate obţine un indice Hazen zero prin hidrogenare la 120°C şi 300 at cu catalizator de nichel pe suport de silice [52]. Se mai poate folosi tratarea cu 0,175% soluţie hipoclorit 8% urmată de distilare la 40 mm Hg [53] sau distilarea la presiune joasă pe litargă [54].

Produsul recuperat de la policondensare, cu culoare Hazen 120—5 000 se decolorează prin încălzire timp de 15 min cu 0,2% H_2SO_4 la 60°C şi distilare. Culoarea devine 20—50 Hazen [55, 56].

Etilen-glicolul are o toxicitate destul de mare, doza unică letală pentru om fiind de circa 100 cm^3. Cu toate acestea în unele ţări este permisă folosirea sa în cantităţi mici pentru produse alimentare.

d. Indici tehnico-economici

În tabela V.9 se dau consumurile specifice pentru obţinerea etilen-glicolului prin diferite procedee, incluzînd faza de etilen-oxid.

e. Constante fizice

Etilen-glicolul este un lichid incolor, fără miros, cu gust dulce. Este vîscos şi nevolatil şi complet miscibil cu apa şi cu numeroase lichide organice.

Principalele constante fizice sînt date în tabelele V.10—V.14 iar densităţile sînt reprezentate în fig. V.9.

f. Metode de analiză

Determinările uzuale care se efectuează asupra etilen-glicolului sînt măsurarea densităţii, curba de distilare, determinarea acidităţii cu soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu, conţinutul în apă şi solubilitatea în apă, conţinutul în cenuşă, clorurile şi culoarea Hazen.

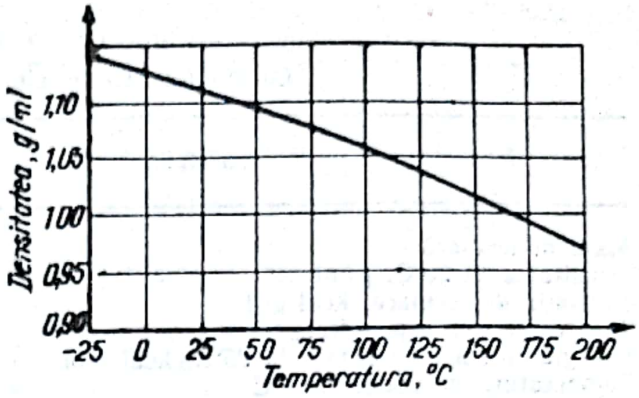


Fig. V.9. Variaţia densităţii etilen-glicolului cu temperatura.

Conţinutul în apă se măsoară fie cu reactiv Fischer, fie cu reactiv van der Menlen [57] sau prin spectrometrie în infraroşu [58, 59]. Clorurile se determină cu azotat de argint [60].

Dozarea conţinutului în etilen-glicol se efectuează fie prin acetilare cu anhidridă acetică în piridină, cu clorură de acetil [61, 62], fie prin ftalare cu anhidridă ftalică. Metodele oxidative folosesc acidul periodic [63—65], azotatul de ceriu şi amoniu [66], tetraacetatul de plumb [67], bicromatul de potasiu.

Metodele cromatografiei pe hîrtie se aplică la separarea amestecurilor [32, 68]. Mai eficace şi mai precise sînt metodele cromatografiei de gaz [69, 72] la temperatură înaltă, pe Chromosorb W cu tetrahidroxi-etilen-diamină 5%.

Se mai propune cromatografierea pe schimbători de ioni [73].

Dozările se pot efectua prin spectrofotometrie în infraroşu [58, 74]. Se mai indică complexometria cu Na_2WO_4 [75], distilarea azeotropă cu limonen [76], diluţia izotopică cu ^{36}Cl [77].

Tabela V. 9

Consumurile specifice pentru obţinerea etilen-glicolului, în t/t

Materii prime şi utilităţi	Procedeul		
	Prin clor-hidrinare	Prin oxidare directă	De la form-aldehidă
Etilenă	1	0,800	—
Clor	2,35	—	—
Var (100% CaO)	2,2	—	—
NaOH	0,036	—	—
Aer	—	9,6	—
Diclor-etan	—	0,016	—
Argint	—	0,0005	—
Formaldehidă	—	—	0,58
Oxid de carbon	—	—	0,57
Hidrogen	—	—	0,068
Acid sulfuric	—	—	0,040
Abur	11	—	—
Apă	300	—	—
Energie electrică, kWh	160	—	—

Tabela V. 10

Constantele fizice ale etilen-glicolului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	62,07
Densitatea la 20°C, g/ml	1,11336
Entropia de formare, kcal/grd	39,9
Temperatura de aprindere, °C	110
Energia liberă de formare la 25°C, kcal/mol	—80,2
Temperatura de congelare, °C	—13
Căldura de combustie la presiune constantă şi la 20°C, kcal/mol	—283,3
Căldura de formare la 20°C, kcal/mol	—108,1
Căldura de topire, kcal/mol	44,7
Căldura de vaporizare la 760 mm Hg, kcal/mol	191
Entropia molară la 25°C, kcal/grd	—105,5
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4316
Greutatea specifică (aparentă) la 20°C, gf/cm³	1,1155
Căldura specifică la 20°C, cal/g.grd	0,561
Energia superficială la temperatura de fierbere (total), erg	74,52
Tensiunea superficială la 20°C, dyn/cm	48,4
Viscozitatea absolută la 20°C, cP	20,93

Tabela V. 11

Presiunile de vapori ale etilen-glicolului

Temperatura °C	Presiunea mmHg	Temperatura °C	Presiunea mmHg
50	0,7	130	67
55	1,0	135	84
60	1,4	140	104
65	2,0	145	126
70	2,7	150	153
75	3,8	155	185
80	5,1	160	222
85	6,9	165	265
90	9,3	170	316
95	12	175	374
100	16	180	441
105	21	185	518
110	27	190	605
115	34	195	704
120	43	197,6	760
125	54	200	817

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V.12

Azeotropi cu etilen-glicol

Al doilea component	Temperatura de fierbere a azeotropului la 760 mmHg, °C	Etilen-glicol, % greut.
Tetraclor-etilenă	99,1	6
Di-(2-clor-etil)-eter	164	17,8
Monoacetat de glicol	184,75	25
2-(2-Metoxi-etoxi)-etanol	192	30
Brom-benzen	150,2	12,5
Clor-benzen	130,5	5,6
Nitrobenzen	185,9	59
Anilină	180,55	24
2-(2-Etoxi-etoxi)-etanol	195,0	29,5
o-Nitro-toluen	188,55	48,5
Toluen	110,2	6,5
Alcool benzilic	193,1	56
p-Cresol	195,2	53,5
Metil-ciclohexan	100,8	4
n-Heptan	98,3	3
Alcool *n*-heptilic	174,1	17
Acetofenol	185,65	52
Etil-benzen	133,0	13,5
o-Xilen	139,6	16
Dimetil-maleat	193,1	55
Dibutil-eter	140,0	10
2-(2-Butoxi-etoxi)-etanol	196,2	72,5
Di-(2-etoxi-etil)-eter	178,0	26,1
Benzoat de etil	186,1	46
3-Fenil-propanol	195,5	75
Foronă	184,5	42
Naftalină	183,9	51
Mentol	188,55	51,5
Alcool decilic	193,0	67
Diizoamil-carbonat	188,45	46
Difenil	192,25	66,5
Difenil-eter	192,3	64,5
Dihexil-eter	112,8 [1])	35,6

[1]) la 50 mm Hg.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V.13

Temperaturile de congelare ale soluţiilor apoase de etilen-glicol

Etilen-glicol		Temperatura de congelare °C	Etilen-glicol		Temperatura de congelare °C
% greut.	% vol.		% greut.	% vol.	
0	0,00	0,00	40	37,8	—24
2	1,8	—0,6	42	39,8	—26
4	3,6	—1,3	44	41,8	—28
6	5,4	—2,0	46	43,8	—31
8	7,2	—2,7	48	45,8	—33
10	9,1	—3,5	50	47,8	—36
12	10,9	—4,4	52	49,8	—38
14	12,8	—5,3	54	51,9	—41
16	14,6	—6,3	56	53,9	—44
18	16,5	—7,3	58	56,0	—48
20	18,4	—8	80	78,9	—47
22	20,3	—9	82	81,0	—43
24	22,2	—11	84	83,1	—40
26	24,1	—12	86	85,2	—36
28	26,0	—13	88	87,3	—33
30	28,0	—15	90	89,4	—29
32	29,9	—17	92	91,5	—26
34	31,9	—18	94	93,6	—23
36	33,8	—20	96	95,8	—19
38	35,8	—22	98	97,9	—16
			100	100	—13

Tabela V.14

Temperaturile de fierbere ale soluţiei apoase de etilen-glicol la 1 at

Etilen-glicol		Temperatura de fierbere °C	Etilen-glicol		Temperatura de fierbere °C
% greut.	% vol.		% greut.	% vol.	
0	0,00	100	80	78,9	122
10	9,1	101	81	79,9	123
20	18,4	102	82	81,0	124
25	23,2	102,5	83	82,0	125
30	28,0	103	84	83,0	127
35	32,8	104	85	84,1	128,8
40	37,8	104,6	86	85,2	129,3
45	42,8	105,8	87	86,2	130,6
50	47,8	107	88	87,3	132
55	52,9	108,2	89	88,4	134,3
60	58,0	110	90	89,4	137
62	60,1	111,2	91	90,5	139,3
64	62,2	111,8	92	91,5	142
66	64,2	113,0	93	92,6	145
68	66,3	113,6	94	93,6	149
70	68,4	114,8	95	94,7	154
72	70,5	116	96	95,8	160
74	72,6	117,5	97	96,8	166
76	74,7	118,5	98	97,9	174
78	76,8	120,0	99	98,9	183,8
			100	100	197,8

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. *Curme, G. O.* Glycols, New York, Reinhold Publ. Corp., 1953.
2. *Wagner, G.* Berichte, **21**, 1888, p. 1234.
3. *Hoffmann, K. A., Erhart, O., Scheider, O.* Berichte, **46**, 1913, p. 1657.
4. *Hoffmann, K. A. Scheider, O.* Berichte **48**, 1915, p, 1585.
5. *Milas, N. A., Sussman, S.J.*, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 2345.
6. *Hewitt, D. M., Mene, P. S.*, J. Chem. Soc., 1946, p. 97—100.
7. Brev. germ. 373 975/1923.
8. Brev. amer. 2 060 880/1936.
9. Brev. amer. 2 271 083/1942, 2 325 783/1943.
10. Brev. amer. 2 335 731/1943.
11. *Zimakov, P. V., Kogan, L. M.* J. Prikl. Him., **31**, 1958, p. 613.
12. *T'Eng-Ko-Jen, An-min Ho* Union Ind. Res. Inst. Rez., nr. 30, 1957; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 19 469 *a*.
13. *Kogan, L. M.* J. Prikl. Him., **31**, 1958, p. 1437.
14. *Sherwood, P.* Ind. Chemist, **35**, 1959, p. 280.
15. *Cartnell, R. R., Galloway, J.R., Olson, R. W., Smith, J. M.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 389.
16. *Brönsted, J. N., Kilpatrick, M., Kilpatrick, M.J.* Amer. Chem. Soc., **51**, 1929, p. 428.
17. *Pritchard, J. G., Long, F. A.* J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2667.
18. *Long, F. A., Pritchard, J. G.* J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2663.
19. *Lichtenstein, H. J., Twigg, G. A.* Trans. Faraday Soc., **44**, 1948, p. 905.
20. *Hamilton, G. E., Metzner, A. B.* Ind. Eng. Chem., **49**, 1957, p, 838.
21. *Othmer, D. F., Thakar, M. S.* Ind. Eng. Chem., **50**, 1958, p. 1235.
22. *Davis, P.C., van Waaden, C.E., Kurata, F.* Chem. Eng. Progr. Symp. **48**, nr. 4, 1952, p. 91.
23. *Matignan, C., Moran, H., Dode, M.* Bull. Soc. chim., France, 1954, p. 1308.
24. *Parker, W. A., Prados, F. N.* Chem. Eng. Progr., **60**, nr. 6, 1964, p. 74.
25. *Mc Clellan, P. P.*, Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 2402.
26. Brev. amer. 2 135 271/1938; Brev. amer. 2 409 441/1946.
27. Brev. amer. 2 807 651/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 3854 *g*.
28. Brev. amer. 2 839 588/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 1153 *i*.
29. Brev. amer. 2 770 656/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 6685 *a*.
30. *Reed, L. M., Wenzel, L. A., O'Hara, J. B.* Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 205.
31. *Faith, W. L., Keyes, D. B., Clark, R. L.* Industrial Chemicals, New York, J. Wiley and Sons, 1957, p. 379.
32. *Cerutti, G., Trabuchi, I.* Chimica e Industria, **40**, 1958, 1958, p. 819.
33. Brev. amer. 2 152 852/1939.
34. Brev. amer. 2 153 064/1939.
35. Brev. amer. 2 285 448/1942.
36. Brev. amer. 2 258 444/1941.
37. Brev. amer. 2 305 104/1942.
38. Brev. englez 575 380/1946.
39. Brev. amer. 2 451 333/1948.
40. Oil Paint Drug Rep. 16 apr. 1962, p. 3.
41. Rev. Prod. chim. **67**, 1964, p. 267.
42. Brev. amer. 2 760 983/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 3659 *g*.
43. Brev. amer. 2 783 283/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10568 *h*.
44. Brev. amer. 2 796 447/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 3434 *b*.
45. *Anderson, R. E., Bauman, W. C., Harrington, D. F.* Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 1620.
46. Brev. amer. 2 771 193/1956.
47. Brev. amer. 2 916 525/1959.
48. Brev. englez 821 351/1959.
49. Brev. englez 795 866/1958.

Scanned with OKEN Scanner

50. Brev. amer. 2 775 623/1956.
51. Brev. englez 801 723/1958.
52. Brev. germ. 1 025 852/1958.
53. Brev. englez 784 614/1957.
54. Brev. englez 779 063/1957.
55. Brev. englez 794 382/1958.
56. Brev. amer. 2 788 373/1957.
57. *Lada, Z.* Analyt. Chem., **3**, 1958, p. 663.
58. *Potts, W. J., Wright, N.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 1255.
59. *Small, R. M.* Appl. Spectroscopy, **16**, 1962, p. 116.
60. *Hanna, J. G., Jura, T.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 1820.
61. *Hauschild, R., Singer, K., Petit, J.* Bull. Soc. chim. France, **1956**, p. 768.
62. *Iurist, I, M., Firsova, I. F.* J. Analit. Him., **11**, 1956, p. 205.
63. *Maros, L., Schulek, E.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **20**, 1959, p. 358.
64. *Maros, L., Schulek, E.*, Magyar Kem. Folyóirat, **65**, 1959, p. 361.
65. *Hess, E. R., Jordan, C. B., Ross, H. K.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 134.
66. *Sharma, N. N., Mehrotra, R. C.* Analyt. Chim. Acta, **13**, 1956, p. 419.
67. *Berka, A.* Z. analyt. Chem., **195**, 1963, p. 263.
68. *Smulin, C. F., Hartmann, L., Stetzler, R.* J. Amer. Oil Chemists' Soc., **35**, 1958, p. 179
69. *Nadeau, W. G., Daks, D. M.* Analyt. Chem.,**32**, 1960, p. 1760.
70. *Ginsburg, L.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 1822.
71. *Spencer, G., Nadeau, N. G.* Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 1626.
72. *Nogaré, S. D., Safranski, L. W.* Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 894.
73. *Sargent, R., Rieman, W.* Analyt. Chim. Acta, **16**, 1957, p. 144.
74. *Rouir, E. V., Dietz, H. G.* Ind. Chim. belge, **20**, 1955, p. 463.
75. *Plšto, E.*, Chem. Zvesti, **12**, 1958, p. 312.
76. *Rosenberger, H. M., Shoemaker, C. J.* Analyt. Chem., **29**, 1957, p. 100.
77. *Sorensen, P.*, Analyt. Chem., **27**, 1955, p. 388.

2. PROPILEN-GLICOLUL

a. Generalităţi

Propilen-glicolul se utilizează în special la obţinerea de poliesteri, poliuretani şi poliepoxizi.

Pe bază de propilen-glicol se fabrică mulţi plastifianţi, de exemplu, polipropilen-glicol-sebacatul este un bun plastifiant pentru policlorura de vinil şi poliacetatul de vinil. Esterul cu anhidrida ftalică este utilizat ca plastifiant al nitrocelulozei; de asemenea propilen-glicolul poate fi utilizat, ca atare, pentru plastifierea unor materiale care vin în contact cu alimentele. Fiind mai puţin toxic decît etilen-glicolul, se foloseşte ca dizolvant, umectant şi conservant în industriile alimentară, a tutunului, cosmetică şi farmaceutică.

Sub formă de soluţie apoasă se utilizează în cantităţi mari în amestecuri de lichide antigel, lichide de răcire industriale, lichide hidraulice.

Date privind producţia de propilen-glicol, în cîteva ţări, sînt prezentate în tabela V.15. Producţia de propilen-glicol marchează o creştere însemnată continuă.

Obţinerea propilen-glicolului se bazează în întregime pe hidratarea propilen-oxidului cu a cărui fabricare este cuplată.

Tabela V.15

Producția de propilen-glicol în câteva țări, în t

Țara producătoare	1961	1962	1963	1964	1968
S.U.A.	152 400	165 100	171 500	—	254 900
Japonia	6 674	13 329	25 031	34 000	60 000
Franța	6 200	9 100	11 400	13 300	17 000

b. Posibilități de obținere

1) Metoda de obținere a propilen-glicolului prin hidratarea propilen-oxidului este asemănătoare cu cea pentru obținerea etilen-glicolului din etilen-oxid.

Însăși metoda de obținere a propilen-oxidului din clorhidrină este analogă celei pentru prepararea etilen-oxidului:

$$2H_3C{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow \underset{90\%}{H_3C{-}CHOH{-}CH_2Cl} + \underset{10\%}{CH_3{-}\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CHCl}}$$

$$H_3C{-}CHOH{-}CH_2Cl \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_3{-}\underset{\diagdown O \diagup}{HC{-}CH_2}$$

$$H_3C{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} + H_2O \longrightarrow H_3C{-}CHOH{-}CH_2OH$$

Condițiile de lucru și randamentele sînt comparabile cu cele ale obținerii etilen-oxidului.

Hidratarea propilen-oxidului se realizează cu apă în exces, la aproximativ 160°C și sub presiune. Drept catalizatori se recomandă acid oxalic [1], bioxid de sulf [2], fosfat de potasiu [3], care permit hidratarea în fază de vapori. Propilen-glicolul se separă prin antrenare cu vapori și distilare. Din reziduu se mai pot izola prin distilare di- și tripropilen-glicoli.

Ca și pentru etilen-glicol, s-a propus pentru hidratare folosirea schimbătorilor de ioni [4].

Se lucrează cu schimbători de ioni cu 5 și 15% divinil-benzen, avînd grupa activă — SO_3H sau — PO_3H_2. Schimbătorii se folosesc în stare gonflată la limită.

Activitatea scade cu creşterea numărului de legături transversale: schimbătorul cu 5% divinil-benzen este mai activ decît cel cu 15%. Forma H a schimbătorului este mai activă decît forma Na. Schimbătorii epuizaţi se pot regenera prin tratare cu NaOH 5%, HCl 3 n fierbinte şi spălare pînă la reacţie neutră. Activitatea se poate restabili complet.

Propilen-oxidul se prezintă fie sub formă anhidră fie sub formă de soluţie 30% în apă. Cu schimbători gonflaţi, reacţia de hidratare decurge şi fără adaos de apă.

La hidratarea propilen-oxidului anhidru se formează monoglicol, glicoli superiori şi polimeri. Prin diluare cu apă, randamentul în monoglicol creşte la maximum 81%.

Formarea glicolilor superiori se evită conducînd reacţia în soluţii apoase de propilen-oxid cu concentraţia maximă de 30%.

Conversia este practic totală şi se atinge cu atît mai repede cu cît temperatura de lucru este mai înaltă (75°C). Viteza de reacţie scade în timp atît ca urmare a scăderii concentraţiei apei cît şi din cauza difuziunii apei din schimbător prin stratul de glicol format.

S-a constatat că schimbătorii de ioni folosiţi sînt mai puţin eficace decît cantitatea echivalentă de acid sulfuric şi îşi pierd repede activitatea catalitică. Din această cauză se recomandă ca hidratarea să se conducă în prezenţă de acid sulfuric, care apoi se neutralizează cu un schimbător de ioni de formă OH.

2) Prin oxidarea directă a propilenei, lucrînd cu oxigen diluat cu gaz inert (N_2, CO_2) la 300—375°C şi catalizatori de Au, Au-Ag sau Au-Ag-Cu, sau propionat de mangan [5—8], se obţine propilen-glicol alături de propilen-oxid.

La oxidarea parţială a propanului şi butanului, prin hidroliza amestecului de reacţie care conţine propilen-oxid se obţine propilen-glicol [9, 10].

3) Alte metode descrise în literatura de specialitate dar care nu au găsit aplicare industrială sînt:

— hidrogenoliza zaharurilor [11—14] pe catalizatori, la temperaturi de 100—300°C şi 100—200 at; se obţine un amestec de polioli, între care şi propilen-glicol;

— hidroxilarea directă a propilenei [15, 16] cu apă oxigenată în prezenţă de CrO_3 sau WO_3, la temperaturi pînă la 60°C şi presiuni pînă la 25 at; se obţine propilen-glicol cu 30% randament;

— reducerea glicerinei la presiune înaltă [17].

c. Tehnologie

Întreaga cantitate actuală de propilen-glicol provine din hidroliza propilen-oxidului. Doar în cursul celui de al doilea război mondial, în Germania s-au produs mici cantităţi în amestec cu polioli, prin hidrogenoliza zaharurilor.

Scanned with OKEN Scanner

În S.U.A., pînă în anul 1949, se obţineau, de asemenea, cantităţi mici la hidrogenoliza glicerinelor din ulei de cocos, destinat producţiei de alcooli superiori.

Hidratarea se efectuează cu exces de apă la 180—200°C şi 20—24 at; se obţine propilen-glicol, însoţit de di-, tri- sau polipropilen-glicoli, cu o distribuţie de produşi determinată de condiţiile de reacţie. Soluţia apoasă este deshidratată şi distilată sub presiune joasă pentru a se forma glicolii respectivi.

Cinetica şi mecanismul reacţiei sînt asemănătoare cu cele arătate pentru etilen-oxid şi discutate pe larg la etilen-glicol.

Ca şi la etilen-glicol, sînt posibile cel puţin trei căi cinetice: cataliză acidă, prin reacţia unimoleculară a acidului conjugat al propilen-oxidului (reacţia cea mai rapidă); cataliza bazică, prin atac nucleofil al HO^-, şi prin reacţia cu apă, independentă de *p*H. În mediu acid, viteza de reacţie depinde de funcţia H_0 (v.Etilen-glicol). Constantele de viteză de ordinul 2 ale celor trei căi de reacţie sînt, în l. mol^{-1}. s^{-1}, următoarele:

— în cataliză bazică	10^{-4}
— în cataliză acidă	6.10^{-2}
— în reacţia cu apa	10^{-8}

În fig. V.10 este reprezentată schema unei instalaţii pentru obţinerea propilen-glicolului.

Propilen-oxidul brut este pompat într-o cameră de amestec în care se introduce şi apa; amestecul celor doi reactanţi depozitaţi intermediar într-o cameră de alimentare (prevăzută cu ventilaţie cu răcire pentru reducerea pierderilor de oxid) este preluat de o pompă de presiune înaltă printr-un preîncălzitor şi trimisă în reactor. Reactorul care lucrează la circa 160°C şi peste 25 at presiune, se caracterizează printr-un raport înălţime: diametru de circa 1,7 şi o productivitate de 0,40 t propilen-oxid/$m^3 \cdot h$.

Produsele de reacţie care părăsesc reactorul sînt destinse în prima treaptă a unui evaporator cu dublu efect. Lichidul preconcentrat de la prima treaptă

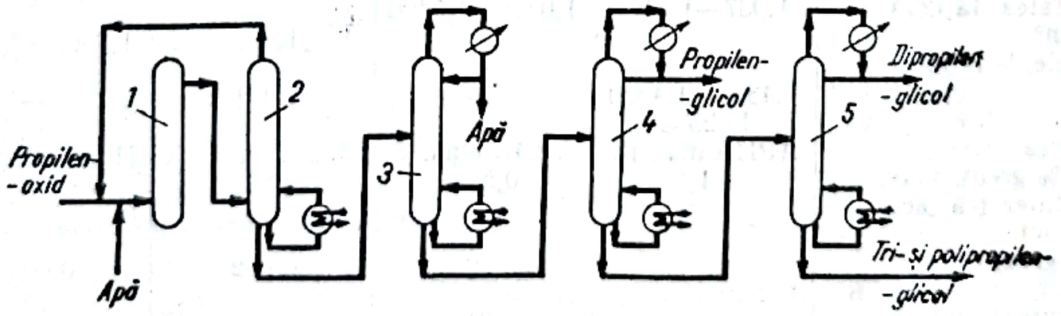


Fig. V.10. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a propilen-glicolului din propilen-oxid:

1 — reactor; *2* — evaporator; *3* — coloană de deshidratare; *4* — coloană de distilare a propilen-glicolului; *5* — coloană de separare a polipropilen-glicolilor.

este încălzit în a doua treaptă cu abur provenit de la prima treaptă. Pentru a doua treaptă vidul este creat de un ejector.

Soluţia apoasă concentrată rezultată cu circa 60% glicol este deshidratată într-o coloană de distilare sub vid. Distilatul—apă cu urme de glicoli—este condensat în trepte pentru a evita recircularea fracţiunilor uşoare.

De la baza coloanei se colectează propilen-glicolul brut uscat, care se purifică prin distilare sub vid.

Se obţine propilen-glicol pur în capul coloanei, iar la bază dipropilen-glicol brut, care se poate purifica printr-o distilare discontinuă sub vid înaintat. Se obţine ca subprodus 0,079 t dipropilen-glicol/1t propilen-glicol. Nu se practică, de obicei, recuperarea tripropilen-glicolului, care necesită echipament special de vid înaintat.

Instalaţiile sînt construite din oţel-carbon.

Toxicitatea propilen-glicolului este mult mai mică decît cea a etilen-glicolului, ceea ce îl face utilizabil în industria alimentară. Doza letală este de 11 400 mg/kg [18].

În tabela V.16 sînt prezentate specificaţiile de calitate ale unor propilen-glicoli de diferite provenienţe.

Tabela V.16

Condiţiile de calitate pentru propilen-glicol

Condiţiile	Calitatea			
	I	II	III pentru lacuri	IV
Intervalul de fierbere la 760 mm Hg °C	180–210	185–194	95% între 185—189°C cu reziduu aproape incolor	
Densitatea la 20°C g/cm³	1,037—1,040	1,0310—1,0400	1,038	1,0365—0,040
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4310—1,4320 la 25°C	—	1,431	—
Culoarea	APHA max. 15	APHA max. 15	Hazen max. 20	Hazen max. 10
Apă, % greut. max.	1	0,5	0,2	0,3
Aciditatea (ca acid acetic) % greut. max.	—	0,005	0,002	0,005
Cenuşă % greut. max.	—	0,01	0,01	0,01
Cloruri (ca NaCl), % greut. max.	—	0,1	absent	0,001
Fier	—	—	absent	—
Sulfaţi	—	—	—	absent

d. Indici tehnico-economici

Pentru fabricarea propilen-glicolului se dau următoarele consumuri specifice, în t/t:

— propilen-oxid	0,885	— apă de răcire	580
— apă tehnologică	5,40	— energie electrică, kWh	100
— abur (5—25 at)	10,0	— aer, m³	140

e. Constante fizice

Propilen-glicolul este un lichid incolor, inodor, cu gust ușor dulce, miscibil în orice proporții cu apa și cu majoritatea dizolvanților organici. Principalele sale constante fizice sînt prezentate în tabela V. 17.

Tabela V.17

Constantele fizice ale propilen-glicolului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	76,09
Temperatura de fierbere, °C	
la 760 mm Hg	187,4
la 50 mm Hg	116
la 10 mm Hg	85
Indicele de refracție n_D^{20}	1,4326
Greutatea specifică la 20°C, gf/cm³	1,0381
Viscozitatea absolută la 20°C, cP	56,0
Tensiunea superficială, dyn/cm	72,0
Constanta dielectrică la 20°C	32,0
Temperatura de inflamabilitate, °C	107
Temperatura de autoaprindere, °C	446
Căldura de formare la 20°C, kcal/mol	119,5
Căldura de combustie, kcal/mol	
la volum constant	435,9
la presiune constantă	436,5
Căldura specifică la 20°C, cal/g · grd.	0,593
Conductibilitatea termică, cal/cm · s · grd.	0,00145 [26]
Limita inferioară de explozie în amestec cu aerul, % vol.	2,6
Limita superioară de explozie în amestec cu aerul, % vol.	12,6

Temperatura de congelare a propilen-glicolului nu a putut fi precis determinată, pe de o parte din cauza viscozității sale foarte mari la temperaturi joase, iar pe de altă parte, din cauză că acest glicol este un amestec racemic. Temperatura de congelare a acestui amestec este de —70°C.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunile de vapori ale propilen-glicolului sînt date în tabela V.18.

Tabela V.18

Presiunile de vapori ale propilen-glicolului

Temperatura °C	Presiunea mm Hg	Temperatura °C	Presiunea mmHg	Temperatura °C	Presiunea mmHg
0	0,01	70	3,98	140	140
5	0,02	75	5,46	145	170
10	0,03	80	7,40	150	205
15	0,05	85	9,95	155	245
20	0,08	90	13,4	160	399
25	0,13	95	17,8	165	353
30	0,20	100	23,1	170	420
35	0,31	105	30,3	175	505
40	0,46	110	39,3	180	590
45	0,67	115	49	185	695
50	0,99	120	62	187,4	760
55	1,42	125	76	190	825
60	2,03	130	93	195	960
65	2,87	135	114	200	1 110

În fig. V. 11 este reprezentată curba temperaturilor de congelare ale soluţiilor apoase de propilen-glicol, iar în fig. V.12 temperaturile de fierbere ale sistemului apă-propilen-glicol.

Spectrul în infraroşu este descris în literatura de specialitate [19].

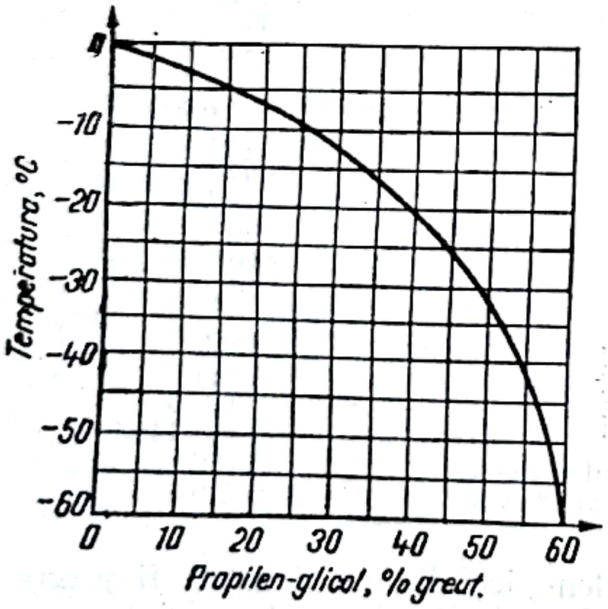


Fig. V.11. Temperaturile de congelare ale amestecurilor apă—propilen-glicol.

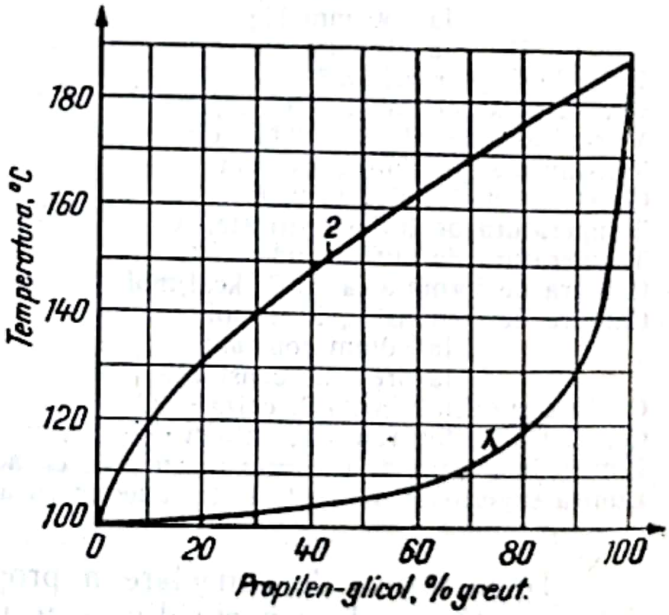


Fig. V.12. Temperaturile de fierbere ale amestecurilor apă-propilen-glicol: 1 — lichid; 2-vapori.

f. Metode de analiză

Pentru specificaţiile produselor comerciale se aplică metodele uzuale de la etilen-glicol. Aciditatea (calculată ca acid acetic) se determină prin titrarea probei de 50 g cu hidroxid de potasiu alcoolic 0,1 n. Cenuşa se determină după arderea şi calcinarea probei de 50 g în creuzet de platină la 500°C, în cenuşă fierul dozîndu-se colorimetric. Prin titrare în apă (50 g la 100 ml apă) cu $AgNO_3$ 0,1 n se determină clorurile. Proba de distilare se efectuează conform ASTM D 86—54, iar umiditatea după K. Fischer sau prin spectrometrie în infraroşu [20].

Conţinutul în diol mai poate fi determinat prin oxidare cu acid periodic [21] sau cu tetraacetat de plumb [22].

Metodele cromatografiei de gaze care se aplică la etilen-glicol pot fi folosite şi la propilen-glicol [23—27] folosind fie Apiezon T, fie tetrahidroxietiletilen-diamină 5% pe Chromosorb W la 105°C cu heliu drept gaz purtător. Se mai poate aplica cromatografia în strat subţire [28] sau pe hîrtie [29]

BIBLIOGRAFIE

1. *Ferrero, P., Flamme, M., Fourez, Z.* Ind. chim. belge, **19**, 1954, p. 113.
2. Brev. amer. 2 807 651/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 3854 *g*.
3. Brev. sov. 114 336/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 14 006 *f*.
4. *Polianski, N. G., Potudina, N. L.* Neftehimia, **3**, 1963, p. 706.
5. Brev. amer. 2 824 142/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 11888.
6. Brev. amer. 2 769 846/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7406 *d*.
7. Brev. amer. 2 780 634/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12146 *e*.
8. Brev. amer. 2 780 635/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12146 *f*.
9. Brev. amer. 2 477 087/1949.
10. Brev. amer. 2 482 284/1959.
11. Brev. amer. 3 011 002/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 15714 *d*.
12. Brev. germ. 1 066 567/1959; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 15354 *g*.
13. Brev. englez 820 662/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 14129 *a*.
14. Brev. amer. 2 852 570/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 12183 *p*.
15. *Mehtiev, S. D., Bahşi-Zade A. A., Mehtiev, S. I.* Dokl. Akad. Nauk Azerb. S.S.S.R., **10**, 1961, p. 1067; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 27042 *h*.
16. *Mehtiev, S. D., Bahşi-Zade, A. A., Mehtiev, S. I.* Azerb. Him. J. nr. 6, 1960, p. 33; Chem Abstr., **55**, 1961, p. 22113 *i*.
17. Brev. amer. 1 963 997/1934.
18. *Davis, K. J., Jenner, P. M.* Toxicol. and Appl. Pharmacoe. **1**, 1959, p. 576; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 3752 *h*.
19. *Rovir, E. V., Dietz, H. G.* Ind. chim. belge, **20**, 1955, p. 463.
20. *Small, R. M.* Appl. Spectroscopy, **16**, nr. 3, 1962, p. 116.
21. *Maros, L., Schulek, R.* Acta Chim. Akad. Sci. Hung., **20**, nr. 3, 1959, p. 359.
22. *Berka, A. Z.* analyt. Chem., **195**, 1963, p. 263.
23. *Spencer, G., Nadeau, W. G.* Analyt. Chem., **33**, nr. 11, 1961, p. 1626.
24. *Friedman, R.* Analyt. Chem., **35**, nr. 1, 1963, p. 64.
25. *Nadeau, W. G., Oaks, D. M.* Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1760.
26. *Sakiadis, B. C., Coates, J.*, Amer. Inst. Chem. Engineers J. **1**, 1955, p. 275.
27. *Ginsburg, L.* Analyt. Chem., **31**, nr. 11, 1959, p. 1822.
28. *Bergelson, L. D., Diatilovskaia, E. V., Voronkova, V. V.* Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **141**, 1961, p. 84.
29. *Gasparic, J., Borecky, J.* J. Chromatog., **5**, 1961, p. 468.

Scanned with OKEN Scanner

3. GLICERINA

a. Generalităţi

Ansamblul de proprietăţi fizice şi chimice ale glicerinei şi caracteristicile sale fiziologice au determinat extinderea utilizărilor sale pe scară foarte mare.

Cea mai mare parte din producţia de glicerină se consumă la obţinerea poliesterilor (alchidici, produşi de condensare cu poliacizi, în special anhidrida ftalică) utilizaţi pentru acoperiri.

Cantităţi mari de glicerină se utilizează ca plastifiant pentru celofan şi în industria hîrtiei. Alte utilizări importante sînt la sinteza emulgatorilor (esteri parţiali, monogliceride), a explozivilor; ca atare glicerina se utilizează pe scară largă în industria alimentară, farmaceutică, cosmetică şi în medicină, ca plastifiant şi umectant în industria tutunului, a materialelor textile şi în pielărie, la fabricarea de cerneluri etc. Cantităţile mari de glicerină folosite în compoziţia lichidelor antigel au fost înlocuite parţial de glicolii sintetici mai ieftini.

Repartiţia consumului de glicerină în S.U.A., în ultimii ani, este prezentată în tabela V.19.

Tabela V.19

Consumul de glicerină în S.U.A., în t

Domeniul	Anul			
	1955	1960	1962	1965
Poliesteri	27 600	29 400	29 400	30 400
Celofan	17 200	22 200	24 000	25 000
Cosmetice	17 700	20 800	23 500	26 300
Tutun	14 500	17 700	19 500	21 300
Alimente, băuturi	8 600	10 000	11 300	12 200
Explozivi	800	7 200	7 200	6 800
Diverse, export	10 400	18 600	15 900	11 800
Total	104 000	125 900	129 900	133 800

Repartiţia procentuală a consumului de glicerină în Franţa şi S.U.A. în diferite ramuri ale industriei este dată în tabela V. 20.

Fabricarea glicerinei are la bază o dublă sursă de materii prime, naturale şi sintetice. Necesitatea de a utiliza mai bine resursele alimentare (grăsimi, hidraţi de carbon etc.), face ca în ultima vreme — stimulate şi de cererea crescîndă — să se dezvolte procedeele sintetice. Acestea pleacă toate de la propilenă, materie primă eftină şi abundentă. Varianta aleasă depinde de mai mulţi factori ca: disponibilul de clor şi preţul său, pentru variantele de consum de clor, preţul apei oxigenate, valorificarea unor subproduşi, posibilităţile de evacuare ale apelor reziduale etc.

Tabela V.20

Repartiţia consumului de glicerină, în %

Domeniul	Franţa		S.U.A.	
	1950	1956	1950	1956
Polimeri	30	29,15	30	30
Tutun	—	—	12	13
Explozivi	21	15,50	12	13
Celofan	16	29,15	11	11
Cosmetică	7	4,15	5	5
Produse farmaceutice	21	16,70	5	5
Aglomerate din plută	—	—	4,75	5
Hîrtie	—	—	4,50	2,40
Cerneală şi produse pentru imprimerie	—	—	2	—
Alimente, băuturi	2	—	3,75	2
Lianţi şi adezivi	—	—	2	2,10
Textile	—	—	1,75	1,70
Cauciuc	3	8,40	5,75	9,20

Capacitatea mondială actuală de glicerină sintetică este apreciată la circa 200 000 t [1] (tabela V. 21) din care aproximativ 70 % se obţine prin intermediul epiclorhidrinei.

Tabela V.21

Principalele capacităţi de producţie a glicerinei sintetice în anul 1965

Ţara producătoare	Capacitatea, *t*
S.U.A.	130 000
Olanda	25 000
Italia	20 000
Japonia	12 000
Franţa	6 000

b. Posibilităţi de obţinere

Glicerina se poate obţine atît pornind de la materii prime naturale cît şi prin sinteză.

1) **Procedee plecînd de la materii prime naturale** [2, 3]. Această grupă cuprinde procedeele cele mai vechi de obţinere a glicerinei la scară industrială şi anume:

— prin scindarea grăsimilor;
— prin hidroliza hidraţilor de carbon;
— prin fermentaţie.

Procedeele pentru scindarea grăsimilor au asigurat practic toată producţia mondială de glicerină pînă aproape de curînd, cînd au fost dublate de procedeele de sinteză din propilenă, materie primă petrochimică uşor accesibilă.

Procedeele de hidroliză şi cele fermentative nu au avut niciodată o dezvoltare industrială mai importantă, în special din cauza dificultăţii de obţinere a glicerinei pure din amestecul de produse care se formează ca rezultat al hidrolizei, respectiv al fermentaţiei.

Obţinerea glicerinei prin scindarea grăsimilor. Grăsimile animale şi vegetale supuse hidrolizei alcaline sau acide se scindează în glicerină şi acizii corespunzători.

Hidroliza se realizează prin tratarea grăsimilor, eventual purificate în prealabil, cu vapori de apă sub presiune în prezenţa catalizatorilor bazici, prin procedee discontinue sau continue. Se aplică, de asemenea, scindarea, prin încălzire cu apă, în vase deschise, în prezenţa catalizatorilor acizi (H_2SO_4).

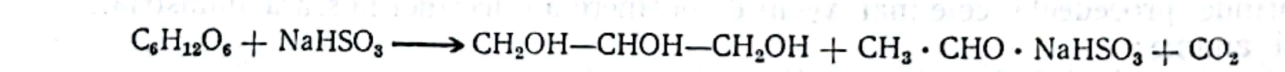
Apele rezultate de la scindare, cu un conţinut de 12—18% glicerină, se concentrează pentru obţinerea unui produs brut cu 85% glicerină, care se distilă şi se purifică.

Cantităţi importante de glicerină se obţin din apele provenite de la fabricarea săpunurilor.

Obţinerea glicerinei prin hidroliza hidraţilor de carbon. Amidonul, făina de lemn şi alte substanţe bogate în hidraţi de carbon hidrolizate cu vapori de apă sub presiune dau hexoze, din care, prin hidrogenare catalitică în două trepte, se obţine un produs final bogat în glicerină (glicerogen) şi care constă dintr-un amestec de circa 40% glicerină, 25—30% propilen-glicol, 5—10% etilen-glicol, 1—6% apă. Acest amestec poate fi folosit ca atare la fabricarea explozivilor, ca plastifiant pentru celofan etc. Procedeul de hidroliză folosit pe scară mică în anii 1940—1945, a fost reluat în ultimul timp; se menţionează construirea în S.U.A. a unei uzine cu producţie anuală de 15 000 t glicerină, 5 000 t etilen-glicol şi 5 000 t propilen-glicol prin hidroliza melasei.

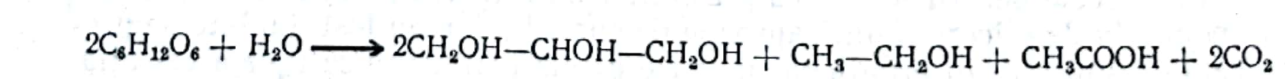
Obţinerea glicerinei prin fermentaţie. Glicerina este produsul normal de metabolism al microorganismelor; ea se formează ca produs secundar de fermentaţie alcoolică în cantităţi de 2,3—3,6% raportat la zahărul fermentat. Prin adăugare de sulfit de sodiu sau de alcalii, randamentele în glicerină pot fi mărite pînă la 20—25%.

În prezenţa sulfitului de sodiu, fermentaţia decurge după reacţia:



$$C_6H_{12}O_6 + NaHSO_3 \longrightarrow CH_2OH—CHOH—CH_2OH + CH_3 \cdot CHO \cdot NaHSO_3 + CO_2$$

iar la adăugare de alcalii se formează alături de glicerină, etanol şi acid acetic:



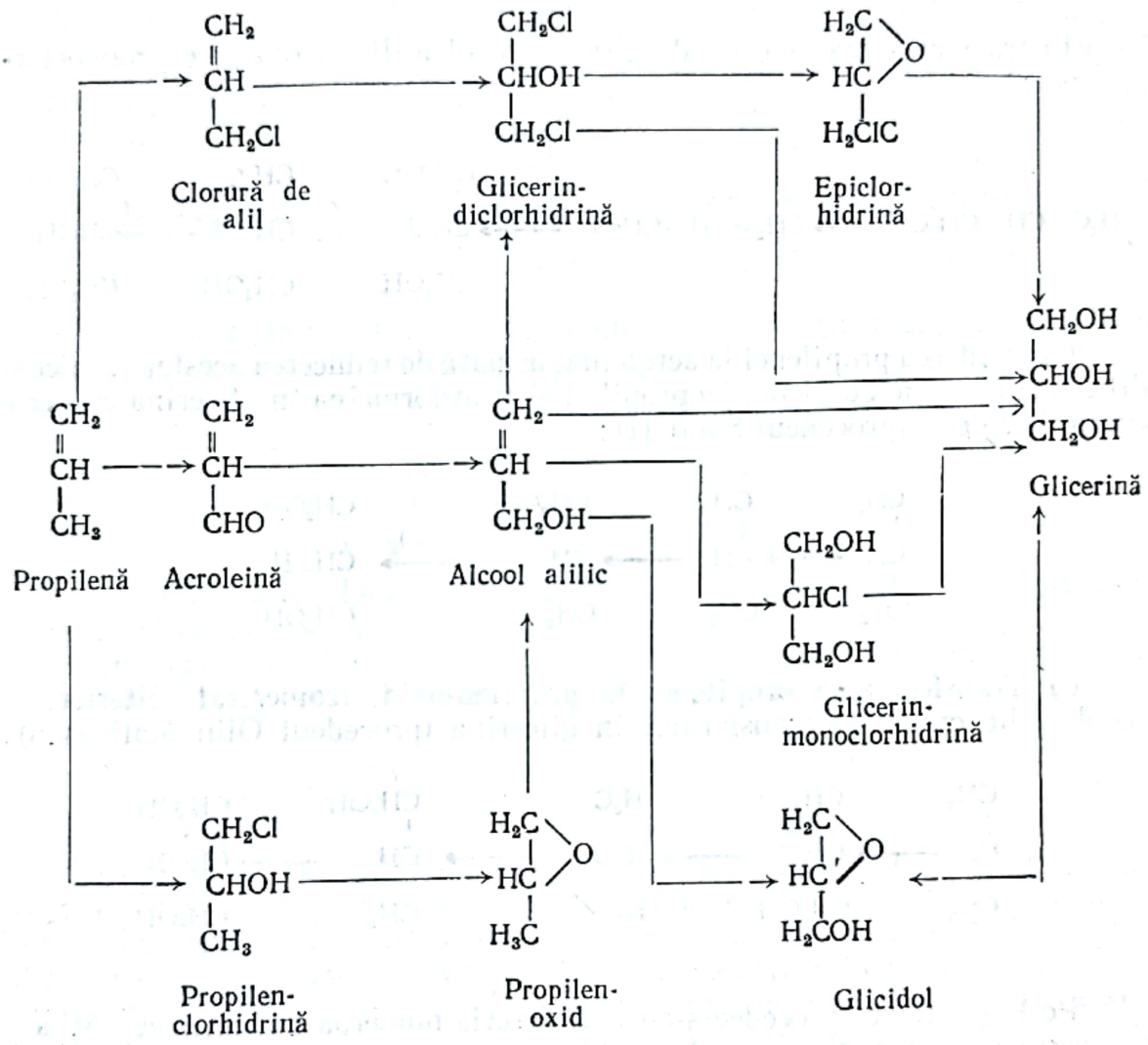
$$2C_6H_{12}O_6 + H_2O \longrightarrow 2CH_2OH—CHOH—CH_2OH + CH_3—CH_2OH + CH_3COOH + 2CO_2$$

Materia primă cea mai potrivită o constituie melasa.

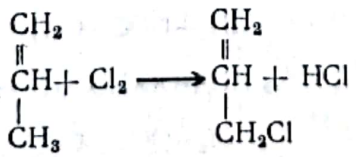
Procedeele fermentative nu au căpătat dezvoltare practică mai importantă, deoarece aplicarea lor industrială nu este economică din cauza compo-

ziției complexe a amestecurilor rezultate prin fermentație, iar diferitele metode de izolare a glicerinei duc la pierderi pînă la 50%.

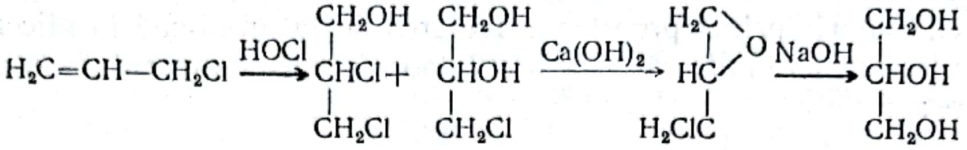
2) **Procedee de sinteză.** Procedeele industriale de sinteză a glicerinei folosesc ca materie primă propilena. Trecerea de la propilenă la glicerină se poate realiza pe mai multe căi, cele mai importante fiind prezentate în schema următoare:



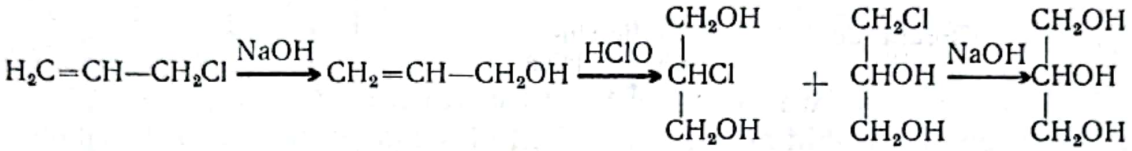
a) Clorurarea propilenei la clorură de alil:



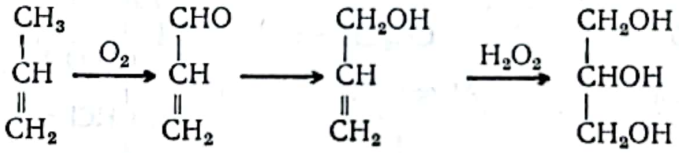
urmată de transformarea clorurii de alil în glicerină fie prin intermediul diclorhidrinei şi epiclorhidrinei (procedeul Shell I)



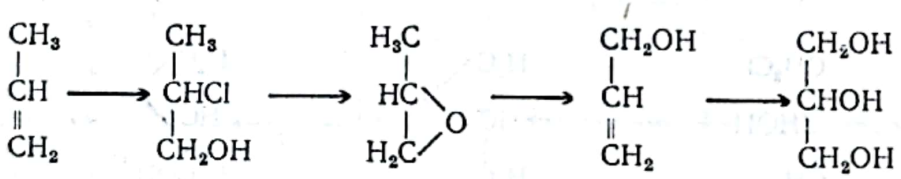
fie prin transformarea clorurii de alil în alcool alilic şi obţinerea monoclorhidrinei:



b) Oxidarea propilenei la acroleină, urmată de reducerea acesteia la alcool alilic (prin reacţie cu alcool izopropilic) şi transformarea în glicerină cu peroxid de hidrogen (procedeul Shell II):

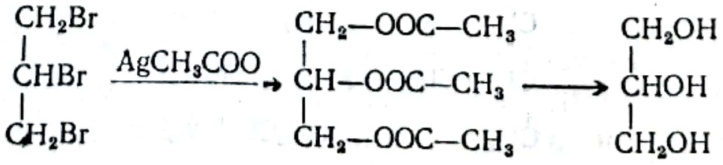


c) Transformarea propilenei în propilen-oxid, izomerizat ulterior la alcool alilic care este transformat în glicerină (procedeul Olin Mathieson):

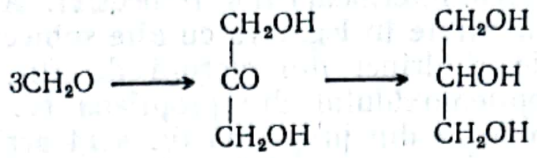


Pe lîngă aceste procedee s-au mai descris numeroase reacţii de obţinere a glicerinei, cum ar fi:

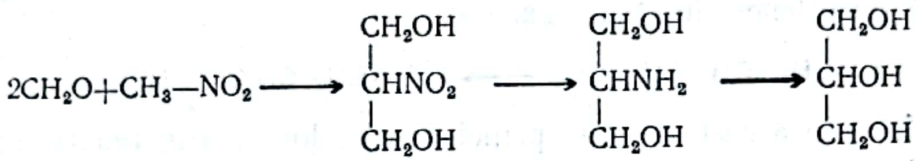
— hidroliza 1,2,3-trihalopropanilor, eventual prin intermediul esterilor [4]:



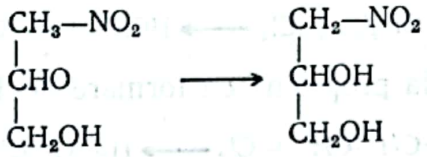
— condensarea formaldehidei cu $SnCl_2$ și alcalii în prezență de glucoză, ducînd la hidroxi-acetonă care se reduce la glicerină [5, 6] la 120 °C și 600—650 at:



— condensarea formaldehidei cu metanol în prezență de cobalt [7] la 130°C și 250 at sau cu nitro-metan, urmată de reducere [8]:



— condensarea nitro-metanului cu aldehidă glicolică, ducînd la un intermediar asemănător celui anterior [9]:



— oxidarea parțială a propilenei în prezență de catalizatori de expoxidare ca OsO_4 sau WO_3 [10].

Din cauza randamentelor mici, condițiilor grele de lucru, a materiilor prime deficitare, aceste metode nu au găsit extindere industrială.

c. Tehnologie

După cum reiese din schema anterioară, sintezele posibile se compun dintr-o serie de etape relativ independente care se pot combina în multiple feluri. În acest fel, alegerea unei căi de sinteză a glicerinei are la bază considerente economice locale: disponibilul de materii prime (clor, peroxid de hidrogen), corelarea cu necesarul de anumiți intermediari cu utilizări ca atare (epiclorhidrină, propilen-oxid, acroleină etc.), posibilitatea realizării tehnice a unei variante sau a alteia.

Procedeele de sinteză industrială aplicate sau posibile se plasează între două extreme:

— procedee cu clor, în care în molecula de propilenă se introduc succesiv atomi de clor, hidrolizați succesiv la grupe hidroxilice;

— procedee fără clor, în care propilena se transformă într-un compus de tipul acroleinei sau alcolului alilic, care trece în glicerină printr-o serie de reacții fără participarea clorului.

Între aceste extreme se fixează diferite variante, combinînd una sau alta din treptele intermediare ale procedeelor menţionate anterior.

În schema anterioară au fost prezentate principalele căi de obţinere a glicerinei, cu indicarea intermediarilor respectivi. Anumite porţiuni ale acestor variante sînt discutate în legătură cu alte subiecte şi anume:

— obţinerea epiclorhidrinei din clorură de alil (v. epiclorhidrină);
— obţinerea propilen-oxidului din propilenă (v. propilen-oxid);
— obţinerea acroleinei din propilenă (v. acid acrilic şi derivaţi).

În cele ce urmează se discută celelalte reacţii implicate în sintezele glicerinei.

1) **Obţinerea clorurii de alil din propilenă.** Clorura de alil se obţine prin clorurarea propilenei în fază gazoasă:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

În afară de această reacţie principală au loc şi alte reacţii secundare cum sînt:

— înlocuirea unui alt atom de hidrogen din clorura de alil cu formarea de 1,3-diclor-propilenă *cis* şi *trans*:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow HClC{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

— adiţia clorului la propilenă cu formare de 1,2-diclor-propan:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow H_2ClC{-}CHCl{-}CH_3$$

şi altele.

Produsele secundare formate la clorurarea propilenei sînt date în tabela V.22 [11].

Tabela V.22

Compuşii obţinuţi la producerea clorurii de alil

Compusul	Temperatura de fierbere, °C	Compusul	Temperatura de fierbere, °C
Acid clorhidric	– 83,7	2-Hexenă	63,4
Propilenă	– 47,0	2,2-Diclor-propan	68,3
Clor	– 33,7	Metil-ciclopentan	69,7
2-Cloropren	22,5	*cis*-1,2-Diclor-propilenă	71,9
cis-1-Cloropren	32,4	Benzen	80,9
Clorură de izopropil	36,5	Ciclohexan	80,8
trans-1-Cloropren	37,8	3,3-Diclor-propilenă	84,0
Clorură de alil	44,9	1,1-Diclor-propan	86,0
Clorură de *n*-propil	46,4	2,3-Diclor-propilenă	93,8
4-Metil-1-pentenă	53,9	1,2-Diclor-propan	96,8
cis-4-Metil-2-pentenă	54,7	*cis*-1,3-Diclor-propilenă	103,8
trans-4-Metil-2-pentenă	58,4	*trans*-1,3-Diclor-propilenă	112,1
1-Hexenă	62,0	1,3-Diclor-propan	119,0

Scanned with OKEN Scanner

S-au calculat valorile ΔH pentru principalele reacţii care au loc în timpul clorurării propilenei. În tabela V.23 sînt indicate căldurile de reacţie calculate cu ajutorul valorilor experimentale din tabela V.24.

Tabela V.23

Căldurile de reacţie calculate pentru obţinerea clorurii de alil

Substanţa	Reacţia	Căldura de reacţie kcal/mol		
		355°C	298°C	273°C
Clorură de alil	$H_2C{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow H_2C{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$	–26,7	–26,8	–26,8
2-Clor-propilenă-1	$H_2C{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow H_2C{=}CCl{-}CH_3 + HCl$	–29	–29	–29
2-Clor-propan	$H_2C{=}CH{-}CH_3 + HCl \rightarrow H_3C{-}CHCl{-}CH_3$	–16,7	–16,5	–16,4
1,3-Diclor-propilenă-1	$H_2C{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CHCl{=}CH{-}CH_2Cl + 2HCl$	–51	–51	–51
2,3-Diclor-propilenă-1	$H_2C{=}CH{-}CH_3 + 2Cl_2 \rightarrow H_2C{=}CCl{-}CH_2Cl + 2HCl$	–55	–55	–55
1,2-Diclor-propan	$H_2C{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_3$	–44,0	–44,1	–44,1
Fracţiuni uşoare		–46	–46	–46

Tabela V.24

Căldurile de reacţie experimentale utilizate în calculele termochimice, la 355°C

Reacţia	ΔH kcal/mol [11]
1. $H_2C{=}CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_3$	– 32,82
2. $H_2C{=}CH{-}CH_3 + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_3$	– 30,12
3. *cis*-$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	– 28,57
4. $H_2C{=}CH{-}CH_2OH + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2OH$	– 31,5
5. $H_2C{=}CHCl + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_2Cl$	– 35
6. $CCl_2{=}CCl_2 + H_2 \rightarrow CHCl_2{-}CHCl_2$	– 39
7. $H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$	– 43,65
8. *cis*-$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3CHBr{-}CHBr{-}CH_3$	– 30,18
9. $1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 \rightarrow HCl$	– 22,08

Pentru calculul căldurii de reacţie a clorurării propilenei la clorura de alil s-au calculat:

— căldura de formare a clorurii de *n*-propil din propilenă, clor şi hidrogen, estimată din căldura de hidrogenare a atomului de carbon secundar

Scanned with OKEN Scanner

(tabela V.24 pct. 3) şi căldura de clorurare a atomului de carbon primar (tabela V.24 pct. 7):

$$H_3C{-}CH{=}CH_2 + 1/2H_2 + 1/2Cl_2 \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2Cl$$

$$\Delta H = \frac{43{,}7-28{,}6}{2} = -36{,}1 \text{ kcal/mol} \qquad (1)$$

— căldura de hidrogenare a clorurii de alil la clorură de *n*-propil, considerată foarte apropiată de căldura de hidrogenare a alcoolului alilic (tabela V.24 pct. 4):

$$H_3C{-}CH_2CH_2Cl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH_2Cl + H_2$$

$$\Delta H = +31{,}5 \text{ kcal/mol} \qquad (2)$$

— căldura de formare a acidului clorhidric:

$$1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 \longrightarrow HCl$$

$$\Delta H = -22{,}1 \text{ kcal/mol} \qquad (3)$$

Prin combinarea ecuaţiilor (1), (2) şi (3) se găseşte

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

$$\Delta H_{355} = -36{,}1 + 31{,}5 - 22{,}1 = -26{,}7 \text{ kcal/mol.}$$

Halogenarea olefinelor la temperaturi înalte decurge printr-un mecanism radicalic; în cazul propilenei se formulează [12, 13]:

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl$$

$$Cl + CH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow HCl + CH_2 \cdots CH \cdots CH_2$$

$$CH_2 \cdots OH \cdots CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + Cl$$

Din molecula de propilenă este extras un atom de hidrogen; din cauza mobilităţii radicalului format, clorul poate intra în altă poziţie decît cea rămasă liberă [14].

Faptul că reacţia decurge prin acest mecanism a fost confirmat prin efectuarea ei în prezenţă de oxigen sau de tetraetil de plumb [15]. La o temperatură dată, substituţia cu brom decurge mai rapid decît cea cu clor, probabil datorită faptului că bromul are un grad de disociere termică mai mare decît clorul [16].

Desfăşurarea reacţiei este controlată de mai mulţi factori.

Temperatura de reacţie influenţează atît conversia clorului cît şi compoziţia produselor de reacţie. La 200°C are loc reacţia de adiţie a clorului la dubla legătură; la o temperatură superioară începe să apară şi reacţia de substituţie, care devine predominantă la 300°C. La temperaturi prea înalte (600°C) au loc reacţii de degradare, cu scăderea randamentului în clorură de alil. Ca optimă este considerată temperatura de 510°C, cînd conversia clorului atinge 99,3%, randamentul de clorură de alil fiind maxim.

Raportul molar propilenă: clor trebuie ales ţinînd seama că utilizarea unui exces de propilenă limitează formarea diclorurilor nesaturate. Totodată trebuie mărită temperatura de preîncălzire a propilenei pentru o temperatură dată în reactor (fig. V.13).

Presiunea influenţează numai în foarte mică măsură reacţia de clorurare a propilenei la clorură de alil (fig. V.14); creşterea presiunii favorizează însă carbonizarea produselor.

Timpul de staţionare, datorită vitezei reacţiei de clorurare a propilenei, foarte mari, practic nu influenţează această reacţie (fig. V.15); la un timp de 1,8 s conversia clorului atinge 99,95%.

Impurităţile conţinute în materia primă au un efect nedorit: astfel, apa reacţionează cu hidrocarburile clorurate cu formare de produşi secundari nedoriţi; totodată creşte şi acţiunea corosivă; propanul, la rîndul lui, se clorurează cu formare de hidrocarburi clorurate saturate, care impurifică produsul.

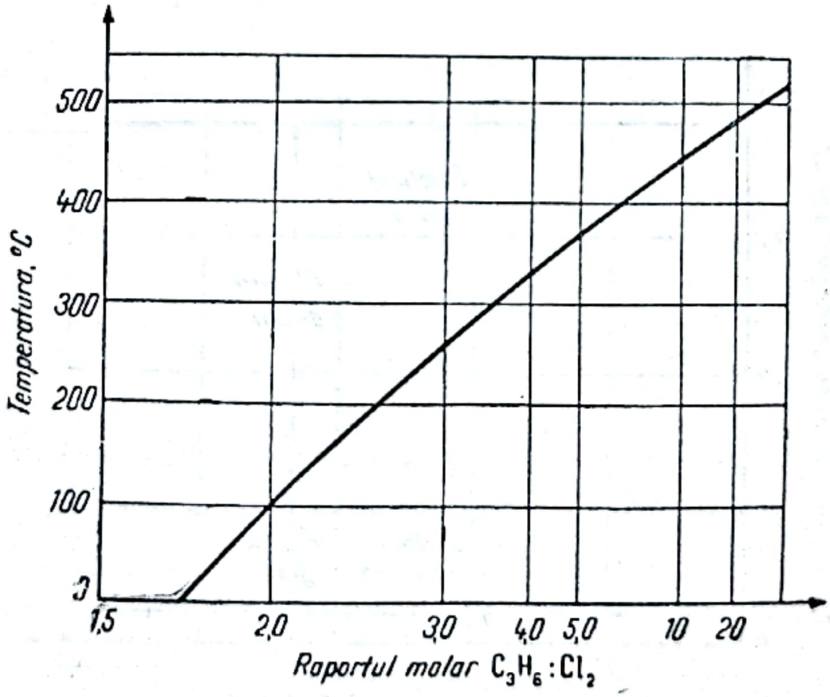


Fig. V.13. Variaţia temperaturii de preîncălzire a propilenei în funcţie de raportul de alimentare (temperatura de reacţie 510°C şi temperatura de alimentare a clorului 16—20°C).

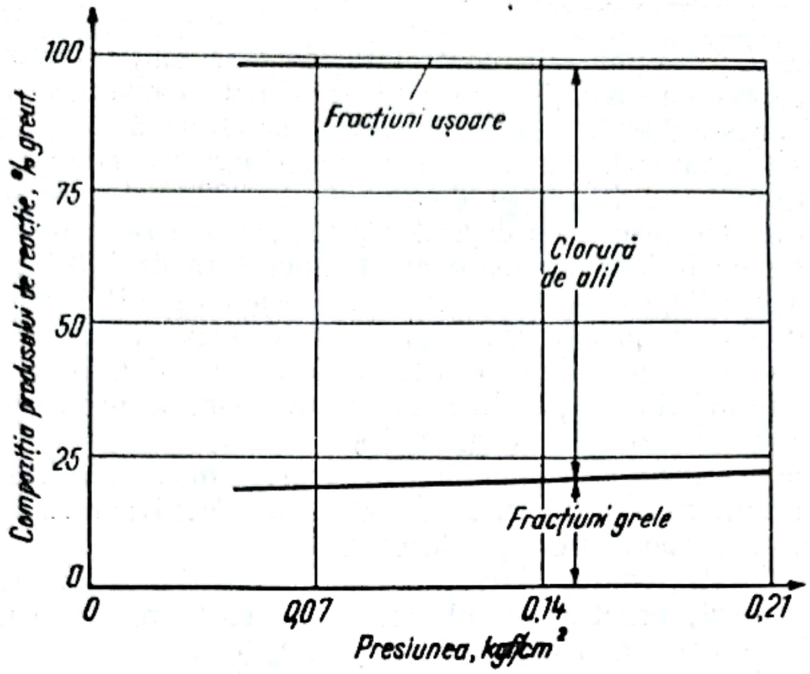


Fig. V.14. Variația compoziției produsului de reacție în funcție de presiune la 510°C.

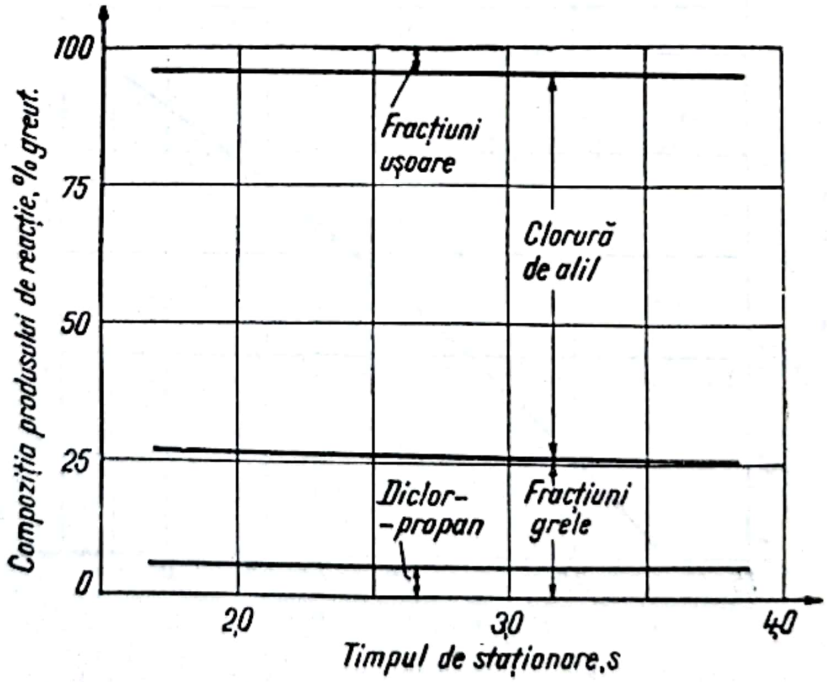


Fig. V.15. Variația compoziției produsului de reacție în funcție de timpul de staționare.

Amestecarea reactanţilor trebuie să fie cît mai eficace pentru a preîntîmpina supraîncălzirile locale şi a asigura o omogenizare perfectă.

Cu toate că s-a arătat [17] că oxigenul inhibă reacţia de clorurare a propilenei, s-a descoperit mai tîrziu că dimpotrivă, în anumite condiţii, oxigenul catalizează reacţia de substituţie a clorului la olefine [15]. În tabela V.25 este dată influenţa oxigenului asupra reacţiei de clorurare a propilenei la un debit de 50 cm³/min Cl_2, 100 cm³/min C_3H_6 şi 150 cm³/min N_2, iar în tabela V.26 distribuţia produselor. În fig. V.16 este reprezentată variaţia conversei clorului faţă de concentraţia oxigenului din sistem.

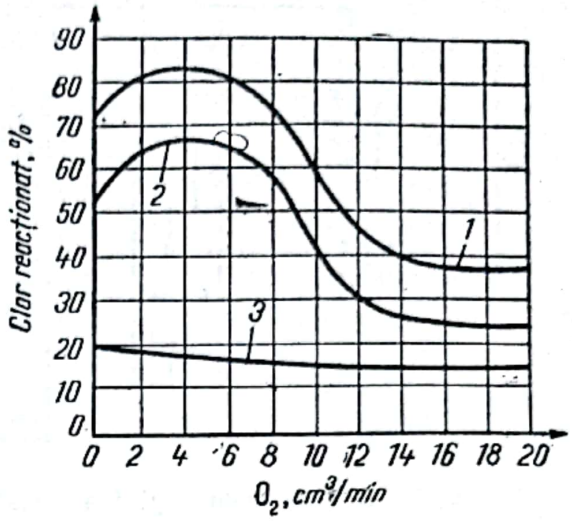


Fig. V.16. Influenţa oxigenului asupra reacţie de clorurare a propilenei la 315°C:
1 — clor total reacţionat; *2* — substituţie; *3* — adiţie.

Tabela V.25

Reacţia de clorurare a propilenei catalizată de oxigen

Temperatura °C	O_2 %	Clor reacţionat %	Clor substituit %	Clor adiţionat %
261	—	62,1	31,0	33,1
263	3	0,0	0,0	0,0
274	3	90,8	90,8	0,0
272	—	76,4	45,2	31,2
286	3	89,6	88,6	1,0
286	—	83,1	55,6	28,1

Tabela V.26

Distribuţia produselor de clorurare la clorurarea propilenei la 300 °C cu catalizator de oxigen

Produsele de clorurare	% mol
Cloruri de tip vinilic şi alilic	7
Cloruri de alil	63
Diclor-propilenă	17
Dicloruri şi policloruri nesaturate	13

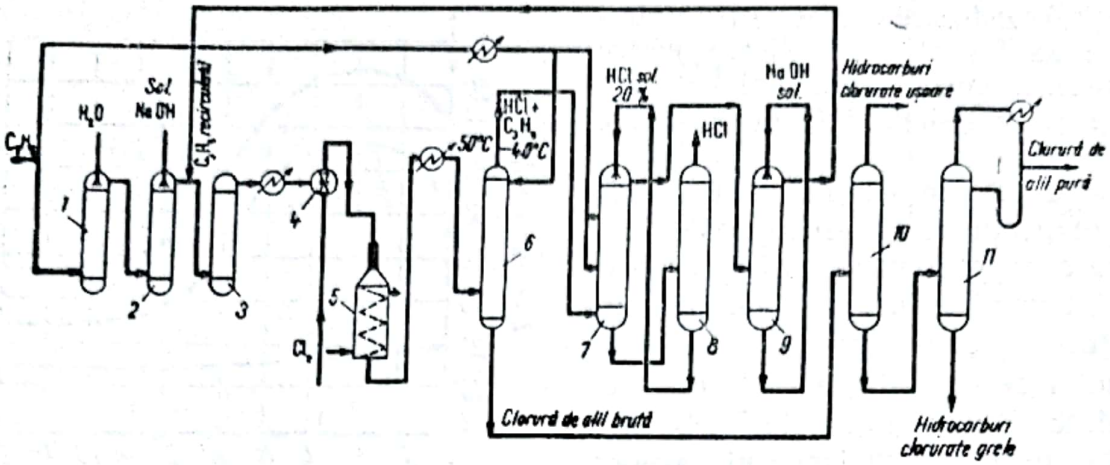


Fig. V.17. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a clorurii de alil prin clorurarea propilenei:

1 — coloană de spălare cu apă; *2* — coloană de spălare cu hidroxid de sodiu; *3* — coloană de uscare cu aluminiu; *4* — dispozitiv de amestecare; *5* — reactor; *6* — coloană de desorbţie a acidului clorhidric brut; *7* — coloană de absorbţie a acidului clorhidric; *8* — coloană de desorbţie a acidului concentrat; *9* — coloană de neutralizare a propilenei; *10* — coloană de separare a hidrocarburilor uşoare; *11* — coloană de rectificare a clorurii de alil.

Schema unei instalaţii de clorurare a propilenei la clorură de alil este reprezentată în fig. V.17.

Propilena de alimentare, spălată succesiv cu apă şi soluţie alcalină şi amestecată cu cea de recirculare, este uscată pe alumină, preîncălzită la 350°C şi amestecată cu clorul debitat la temperatura mediului ambiant. Amestecarea clorului cu propilena în raport 1 : 3,7—5 se efectuează în dispozitive speciale cu tuburi dispuse în cruce, propilena intrînd prin braţele laterale în timp ce clorul este introdus prin tubul central, la circa 2 at.

Sistemul de reacţie cuprinde două reactoare care funcţionează alternativ pentru a se permite îndepărtarea cărbunelui depus. Reactorul de clorurare este cilindric, prevăzut cu bază şi vîrf conic, cu raport înălţime: diametru circa 3. Reacţia exotermă face ca temperatura amestecului să urce la 500—530°C. Gazele calde sînt răcite succesiv într-o serie de schimbătoare de căldură, care funcţionează, de asemenea, alternativ pentru a putea fi curăţite. Gazele răcite, la 50°C intră într-o coloană cu talere, în care se separă acidul clorhidric de clorurile organice. În capul coloanei se introduce un reflux de propilenă lichidă, care spală în contracurent clorurile organice cu gazele necondensabile. Ca urmare a detentei propilenei lichide, gazele necondensabile părăsesc coloana la —40°C.

Pe la baza coloanei se elimină clorura de alil brută.

Recuperarea acidului clorhidric şi recircularea propilenei se realizează prin absorbţia acidului clorhidric într-o coloană cu umplutură, cu soluţie 20% de HCl. Din soluţia saturată obţinută la bază se desoarbe acidul clorhidric. Pentru a compensa exotermicitatea absorbţiei, în coloană se introduce propilenă lichidă, la diferite nivele.

Propilena este supusă unei spălări cu alcalii şi recirculată.

Clorura de alil brută este distilată succesiv prin mai multe coloane, din prima coloană obţinîndu-se ca produs de vîrf hidrocarburile clorurate uşoare, iar din a doua clorura de alil pură de circa 98%. Distilările se efectuează la presiunea atmosferică obţinîndu-se în final clorură de alil pură.

Reactoarele de clorurare sînt confecţionate din oţeluri aliate. Părţile de instalaţie în contact cu hidrocarburile clorurate uscate sînt confecţionate din oţel carbon. Zonele în contact cu acidul clorhidric umed sînt confecţionate din materiale rezistente sau căptuşite cu materiale antiacide. Clorura de alil se depozitează în rezervoare de oţel inoxidabil.

Condiţiile de calitate pentru propilena supusă clorurării sînt date în tabela V.27. Este necesar ca să lipsească propanul, ce se clorurează rapid la clorură de propil.

Tabela V.27

Condiţiile de calitate pentru propilena pentru clorura de alil

Condiţia	Valoarea
Concentraţia, % greut. min.	98
Acetilene, p.p.m. max.	50
Etilenă, % greut. max.	0,1
Hidrocarburi C_4	absente
Gaze inerte (N_2, H_2, CH_4, C_2H_6) % greut. max.	1,9
Umiditatea, p.p.m. max.	20
Sulf	absent

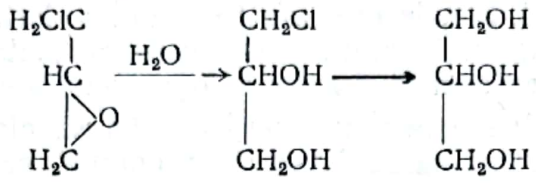
Randamentul în clorură de alil este de 72—80% faţă de clorul consumat. Ca produse secundare se obţin diferite hidrocarburi clorurate.

2) **Transformarea directă a clorurii de alil în glicerină.** Clorura de alil poate fi transformată în glicerină prin intermediul diclorhidrinelor, fără izolarea epiclorhidrinei. Ea se hipoclorurează dispersată într-o mare cantitate de apă, într-un reactor tip coloană, construit din materiale antiacide, în care sînt dispuse talere perforate şi care are raportul înălţime: diametru de circa 6. La un nivel inferior se introduce clor (v. epiclorhidrină). Soluţia diluată de diclorhidrine care se obţine este decantată de produsele grele insolubile. O parte se recirculă, servind ca mediu de reacţie la hipoclorurare, iar restul se trece la hidroliză cu soluţii alcaline, conţinînd hidroxid şi carbonat de sodiu. Reacţia se efectuează într-o serie de hidrolizoare, cu raport diametru: înălţime de circa 3, construite din oţel şi căptuşite cu materiale rezistente.

Se obţine o soluţie diluată de glicerină de circa 3%, conţinînd 6% clorură de sodiu şi 0,3% impurităţi organice, în special hidrocarburi clorurate.

3) **Transformarea clorurii de alil în glicerină prin intermediul epiclorhidrinei.** Din cauza dificultăţilor de hidroliză a diclorhidrinelor şi impurificării excesive a glicerinei brute cu produşi secundari, se preferă în general obţinerea ca intermediar a epiclorhidrinei (v. epiclorhidrină).

Hidroliza epiclorhidrinei la glicerină:



decurge prin intermediul monoclorhidrinei.

Epiclorhidrina poate fi hidrolizată la monoclorhidrină apoi la glicerină chiar în soluţie concentrată, dacă epiclorhidrina este introdusă în fază de vapori sub suprafaţa soluţiei de carbonat alcalin. Nu se formează decît cantităţi mici de poliesteri, la limita dintre faze, epiclorhidrina hidrolizînd rapid şi nedifuzînd spre interior. Creşterea alcalinităţii duce la scăderea rapidă a selectivităţii (fig. V.18) [18].

Prima treaptă, hidroliza la monoclorhidrină, decurge — în cataliză acidă — după o cinetică de ordinul 1 (fig. V.19) [19], constanta de viteză

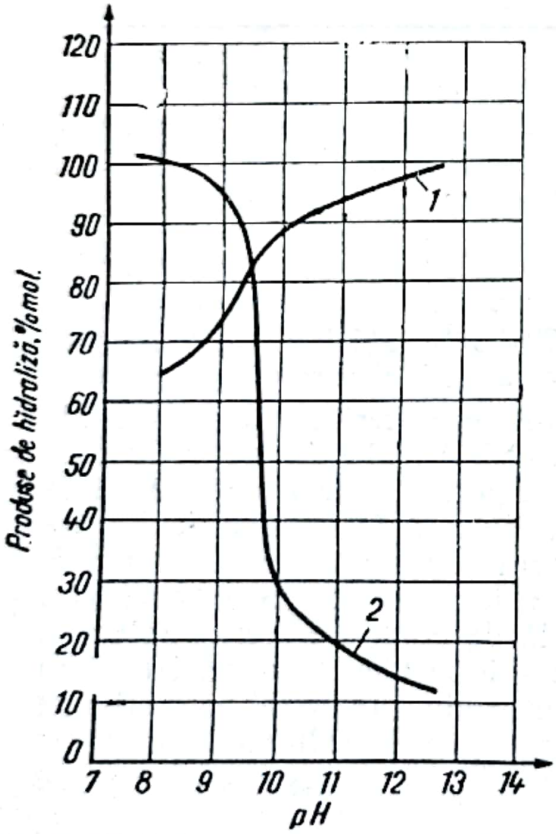


Fig. V.18. Influenţa *p*H-ului asupra hidrolizei selective a epiclorhidrinei la glicerină: *1* — conversia totală a epiclorhidrinei; *2* — conversia selectivă la glicerină.

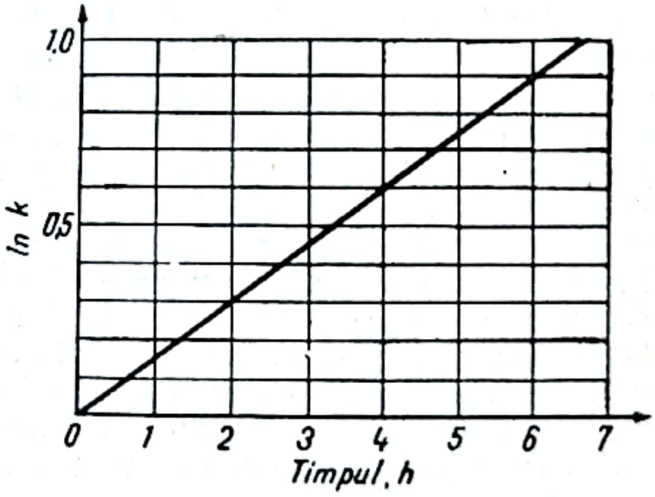


Fig. V.19. Cinetica de ordinul 1 a reacţiei de hidroliză a epiclorhidrinei catalizată de 0,0635 mol acid percloric la 25°C.

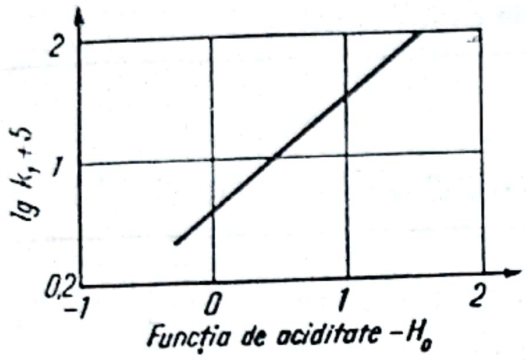


Fig. V.20. Variaţia lgk_1 cu funcţia de aciditate Hammet ($-H_0$).

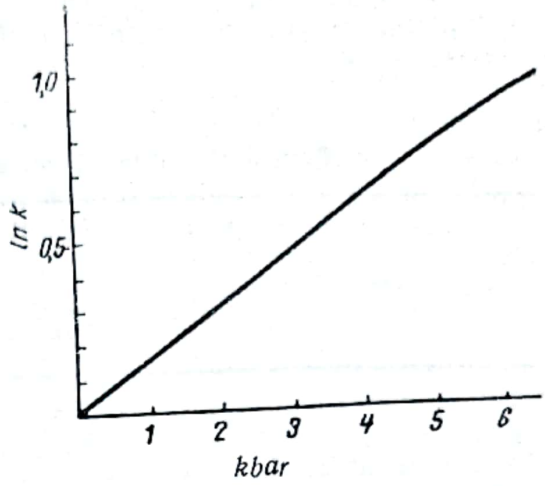


Fig. V.21. Variaţia constantei de ordinul 1 a hidrolizei în cataliza acidă a epiclorhidrinei la 25°C în funcţie de presiune.

de ordinul 1 crescînd cu concentraţia acidului (fig. V.20). Pentru această reacţie se propune atît un mecanism A_1, treapta lentă de reacţie fiind deschiderea unimoleculară a ciclului, cît şi un mecanism A_2, treapta determinantă de viteză, fiind dizlocuirea nucleofilă a oxigenului promotat de o moleculă de apă [20].

Efectul presiunii asupra constantei de viteză dată de ecuaţia:

$$\frac{-\,d\,[\text{epiclorhidrină}]}{dt} = k\ [H_3O^+]\ [\text{epiclorhidrină}]$$

(fig. V.21) indică o variaţie corespunzînd mecanismului A_2 [21], volumul de activare extrapolat pentru presiunea zero fiind negativ.

Hidroliza epiclorhidrinei se execută în reactoare cilindrice verticale tip coloană cu talere, cu raport înălţime: diametru pînă la 20. Reactorul are trei secţiuni confecţionate din materiale de construcţie diferite, pentru a rezista la fenomenele de coroziune variate care au loc. Secţiunea superioară este confecţionată din oţel inoxidabil, secţiunea centrală în care se introduce epiclorhidrina din oţel căptuşit cu nichel, iar secţiunea inferioară, din oţeluri speciale (tip Hastelloy B). Aceste reactoare sînt destinate să asigure tipul de reacţie necesar hidrolizei complete cu soluţie diluată (circa 10% NaOH); la sfîrşit, excesul de hidroxid este neutralizat prin injectare de acid clorhidric, iar soluţia neutră este trimisă la concentrare.

Scanned with OKEN Scanner

Parametrii optimi ai acestui proces, ca şi ai hidrolizei mono-şi diclorhidrinelor sînt prezentaţi în tabela V.28.

Tabela V.28

Parametrii optimi şi randamentele în produse de hidroliză

Caracteristicile	CH_2OH – $CHOH$ – CH_2Cl (sau izomer)	CH_2OH – $CHCl$ – CH_2Cl (sau izomer)		H_2C–O–HC–CH_2Cl lichid	vapori
pH	9,0	8,6	11	11–13	8,2
Agentul alcalin	Na_2CO_3	Na_2CO_3+NaOH	$Ca(OH)_2$	Na_2CO_3	Na_2CO_3
Raportul agent alcalin: clorhidrină	1,1 : 1	1,1 : 1	1,3 : 1	1,3 : 1	1,02 : 1
Presiunea, at	1	1	1	12	1
Temperatura, °C	98	98	100	150	92
Căldura necesară în reacţie cal/mol	—	—	2 000	—	45
Concentraţia produselor de reacţie, %	5,5	3	40	18	30
Randamentul, %					
oxid	—	—	90	0	0
cetone	—	—	—	—	urme
glicerină	98	94	10	92	98
polieteri	2	6	—	6–8	2

4) **Obţinerea alcoolului alilic.** Sinteza alcoolului alilic, intermediar la sinteza glicerinei, se realizează pe mai multe căi:

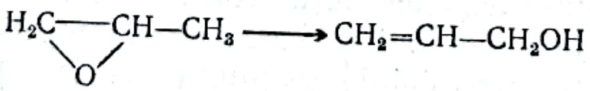
— hidroliza clorurii de alil:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2Cl + HOH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH_2OH + HCl$$

— reducerea acroleinei:

$$H_2C{=}CH{-}CHO + H_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH_2OH$$

— izomerizarea propilen-oxidului:



Obţinerea alcoolului alilic prin hidroliza clorurii de alil impune folosirea de presiuni de 13—15 at, la 150°C cu soluţie NaOH de 5—10%, în reactoare construite din oţel inoxidabil sau nichel. Alcoolul alilic se scoate din amestecul de reacţie sub forma unui azeotrop cu 28% apă, cu temperatura

de fierbere 88—89°C care se utilizează ca atare sau poate fi deshidratat prin distilare cu eter dialilic, care se obţine ca produs secundar al reacţiei de hidroliză, şi apoi purificat prin rectificare. Randamentul hidrolizei este de 85—95%, raportat la clorura de alil.

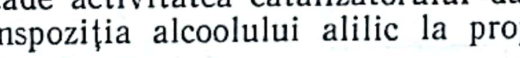
Ca produse secundare se obţine eterul dialilic (5—10%), clorpropilene nehidrolizate şi polimeri de alcool alilic. Cantitatea acestora este determinată în primul rînd de valoarea *p*H-ului şi de temperatură; importantă este, de asemenea, o bună amestecare a clorurii de alil cu faza alcalină apoasă.

Trecerea clorurii de alil în alcool alilic se poate realiza şi prin hidroliză acidă cu acid clorhidric în prezenţă de clorură cuproasă; în acest caz apar însă probleme de coroziune.

Reducerea acroleinei la alcool alilic se poate efectua în mai multe moduri.

Reducerea electrolitică [24, 25] în H_2SO_4 5% conţinînd $Fe_2(SO_4)_3$ şi acetat de zinc duce la un amestec complex conţinînd produşi de condensare şi de hidrogenare; lucrînd la 77°C, randamentul în alcool alilic poate atinge 50%.

Hidrogenarea catalitică este, de asemenea, greu de controlat, din cauza reducerii simultane a dublei legături C = C. Adăugarea de cadmiu unor catalizatori de cupru scade activitatea catalizatorului dar îi măreşte selectivitatea, reducînd transpoziţia alcoolului alilic la propionaldehidă:



$$H_2C{=}CH{-}CH_2OH \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}CHO$$

Un catalizator tipic conţine 4—5% cadmiu şi 22—67% cupru pe un suport de diatomit. La 280°C şi 250 at [26] un astfel de catalizator dă un produs cu compoziţia, în % mol:

acroleină	5
propionaldehidă	14
alcool propilic	19
alcool alilic	62

Selectivitatea mică a acestui tip de reducere a făcut ca procedeul să nu fie aplicat industrial. De asemenea, nu se aplică reducerea cu hidruri metalice sau reducerea Meerwein-Pondorff în prezenţă de alcoxizi de aluminiu [27].

Se aplică în schimb la scară industrială reducerea acroleinei prin transfer de hidrogen în fază gazoasă, pe catalizatori solizi:

$$H_2C{=}CH{-}CHO + R{-}CH_2OH \rightleftharpoons H_2C{=}CH{-}CH_2OH + R{-}CHO$$

Un amestec de acroleină şi un alcool primar sau secundar, trecut peste oxidul unui metal din grupa II conduce la alcool alilic şi la compusul carbonilic corespunzător donorului de hidrogen [18].

În fig. V.22 este reprezentată variaţia parametrilor reducerii acroleinei cu alcool etilic, pe un catalizator de oxid de magneziu. Condiţiile optime sînt: 390—400°C, la încărcarea catalizatorului de 60 mol acroleină/l catali-

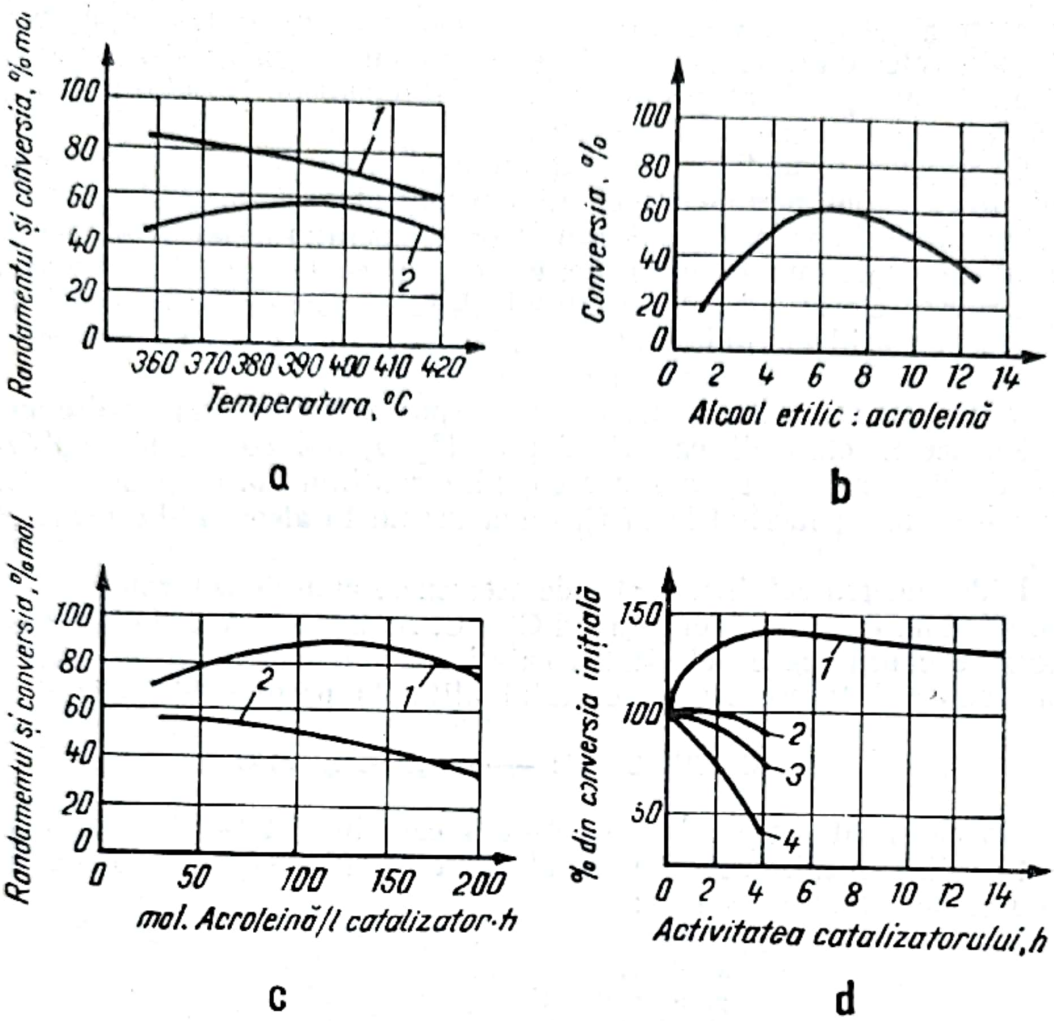


Fig. V.22. Variaţia parametrilor reducerii acroleinei cu alccool etilic, pe un catalizator de oxid de magneziu:

a — temperatura: *1* — randamentul; *2* — conversia; *b* — raportul molar alcool etilic: acroleină; *c* — încărcarea catalizatorului: *1* — randamentul; *2* — conversia; *d* — viaţa catalizatorului: *1* — raportul molar 6; *2* — raportul molar 3,5; *3* — raportul molar 2,3; *4* — raportul molar 1,2.

zator · h şi raport alcool etilic: acroleină circa 6 (mol). În aceste condiţii se obţin randamente de 85—92% la conversii de 55—60% mol. Conversia la alcool propilic reprezintă 2—6%, fiind mai mare la debite mici şi temperaturi înalte. În afară de oxidul de magneziu, mai prezintă activitate catalitică amestecurile MgO—ZnO şi compuşii de litiu sau de sodiu pe alumină activată (tabela V.29).

Reacţia are caracter reversibil (tabela V.30) şi în cazul alcoolului etilic, echilibrul este cel care determină desfăşurarea reacţiei. Cu alţi alcooli, de exemplu alcooli secundari, rezultatele sînt depărtate de echilibru; în cazul alcoolului izopropilic, valoarea constantei de echilibru calculate din date termodinamice este de 350 la 396°C, dar experimental se obţine valoarea 0,03.

Tabela V.29

Catalizatorii folosiţi la reducerea acroleinei prin transfer de hidrogen

Catalizatorul	Temperatura °C	Conversia % mol.	Randamentul în alcool alilic % mol.
MgO	400	59	85
66% greut. Mg 0,34% greut. ZnO	400	59	85
CaO	300	10	39
Calce sodată	350	4	16
ZnO	400	4	46
CdO	300	11	63
Alumină tip F–10 (Alumina Corp. of America)	250	19	43
0,08 mol Na_2SiO_3/100 g F-10	300	44	65
0,13 mol Li_2O/100 g F–10	250	29	67
0,13 mol CdO/100 g F–10	250	38	75
0,13 mol MgO/100 g F–10	250	23	64

Tabela V.30

Echilibrul în sistemul acroleină-alcool etilic — alcool alilic — acetaldehidă

Amestecurile iniţiale, mol				Încărcare mol amestec/lcatalizator. h	Temperatura °C	Raportul alcool alilic-acetaldehidă
Acroleină	Alcool etilic	Alcool alilic	Acetaldehidă			Acroleină-alcool etilic
Catalizator MgO						
3,22	19,5	0	0	179	388	0,044
1,92	11,6	0	0	119	383	0,092
1,74	10,48	0	0	60	383	0,23
1,56	9,42	0	0	30	386	0,36
0	4,71	3,54	3,52	60	397	1,36
Catalizator 66% greut. MgO, 34% greut. ZnO						
1,68	3,96	0	0	119	394	0,090
1,76	4,14	0	0	60	395	0,14
1,31	3,09	0	0	29	392	0,23
0	5,18	3,86	4,03	64	395	1,36
Constanta de echilibru calculată					396	0,28

Mecanismul acestei reacţii pare asemănător cu cel de la reducerea Meerwein-Pondorff, reacţia decurgînd prin intermediul complecşilor cu ioni metalici din reţeaua catalizatorului.

În procedeul Shell aplicat industrial se foloseşte ca agent de reducere alcoolul izopropilic [29]. Acroleina purificată se amestecă cu alcoolul în proporţie de 2—3 mol alcool pentru 1 mol aldehidă şi se trece în stare de vapori la 400°C peste un catalizator format dintr-un amestec de MgO şi ZnO. Se obţine

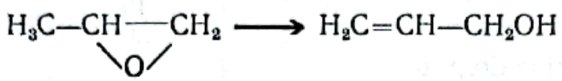
alcool alilic, iar ca produs secundar de reacţie cantitatea echivalentă de acetonă:

$$H_2C{=}CH{-}CHO + H_3C{-}CHOH{-}CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH_2OH + H_3C{-}CO{-}CH_3$$

Randamentul în alcool alilic se ridică la 71%. Prin varierea compoziţiei catalizatorului se obţin randamente de pînă la 94%.

Folosind izopropilat de aluminiu în locul oxizilor alcalino-pămîntoşi, s-au obţinut randamente de 84,2—92,1% [30].

Izomerizarea exotermă a propilen-oxidului la alcool alilic:



se poate desfăşura pe o gamă de catalizatori (alumină, silice, oxid de crom) [31], catalizatorul optim fiind fosfatul de litiu. Cu acest catalizator, 67—85% din propilen-oxid este convertit la alcool alilic, cantităţi mici (1—10%) trecînd în aldehidă propionică [32]. Catalizatorul se prepară prin amestecarea unei soluţii apoase a unei sări solubile de litiu (clorură, azotat) cu soluţia apoasă a unui fosfat terţiar alcalin (Na_3PO_4) şi precipitînd fosfatul de litiu, puţin solubil în apă. Precipitarea se poate efectua pe un suport inert. Catalizatorul este rezistent şi puţin sensibil la otrăvuri dar se recomandă distilarea propilen-oxidului pentru a evita prezenţa clorului. Condiţiile optime de lucru sînt 240—255°C, la încărcări de pînă la 1 000 cm³ propilen-oxid lichid/l catalizator · h. Conversiile sînt de 17—21% pe trecere; productivitatea catalizatorului este cuprinsă între 60 şi 179 g/l catalizator · h.

O mare importanţă asupra desfăşurării procesului constituie, la modul de preparare a catalizatorului [33], ordinea de adăugare a reactanţilor. În tabela V. 31 sînt date cîteva exemple din care rezultă posibilitatea obţinerii de conversii pe trecere de peste 70%, cu randamente de 95%.

Prezenţa hidroxidului rezidual în catalizator (0,05—1% greut.) îi îmbunătăţeşte considerabil comportarea după cum urmează:

Conversia pe trecere, %	5,7	38,8	61,5	66,9
Randamentul, %	27	75	82	87
NaOH rezidual, %	4,2	1,4	0,45	0,21

Temperatura optimă de lucru este de 275—300°C, cu viteza de volum 0,5—1,0 h^{-1}, la care timpul de contact este 2—50 s. Scăderea activităţii care impune regenerarea catalizatorului la 24—48 h prin extracţie cu acetonă, alcooli etc., nu îi micşorează selectivitatea.

Diluarea catalizatorului cu 30% substanţe inerte îi prelungeşte în mod sensibil viaţa; ciclul de funcţionare este de circa 150 h, după care se poate regenera (prin tratare cu amestec abur-aer) viaţa totală atingînd 1 100 h [34].

În aceste condiţii, la circa 280°C şi la viteze de volum de 1,6 h^{-1} se obţine numai alcool alilic cu un randament de 94—96%. Ridicarea temperaturii peste această limită reduce selectivitatea catalizatorului (tabela V.32). La viteze de volum mai mici (tabela V.33) se formează cantităţi mari de propionalde-

Tabela V.31

Influenţa modului de preparare a catalizatorului

Soluţia, mol reactant/mol Li_3PO_4 format		Ordinea de adăugare	Alcool alilic	
1	2		Conversia pe trecere %	Randamentul %
3 $LiNO_3$	4,5 Na_3PO_4 0,75 NaOH	1 la 2	62,0	84
4 LiOH	3 Na_3PO_4	2 la 1	70,6	83
3 Li OH	4,5 Na_3PO_4	1 la 2	71,5	84
3 LiOH	4,5 Na_3PO_4	2 la 1	67,8	95
3 LiOH	3 Na_3PO_4 1 NaOH	2 la 1	66,8	85
3 LiOH	4,5 Na_3PO_4 1,0 NaOH	1 la 2	59,2	91
4,2 LiOH	3 H_3PO_4	1 la 2 (se fierbe 3 h)	68,6	83
4,2 LiOH	3 H_3PO_4	1 la 2 (se fierbe 3 h)	56,3	85
3 $LiNO_3$	4,5 Na_3PO_4 0,75 NaOH	2 la 1	60	92
4 $LiNO_3$	3K_3PO_4 1 KOH	1 la 2	59,4	83
3,25 LiOH	3 H_3PO_4	2 la 1	74,6	88

Tabela V.32

Influenţa temperaturii asupra randamentului în alcool alilic [1])

Temperatura, °C	Randamentul în alcool alilic %	Productivitatea catalizatorului g alcool alilic/catalizator. h
200	75	200
280	91,8	225
300	77,6	282
330	68,1	454
375	66,3	456

[1]) Viteza de alimentare cu propilen-oxid lichid, 1 200 l/l catalizator · h

Tabela V.33

Influenţa vitezei de volum a propilen-oxidului asupra randamentului la 280°C

Viteza de volum a propilen-oxidului lichid, l/l catalizator · h	Randamentul faţă de propilen-oxidul descompus, %	
	Alcool alilic	Propionaldehidă
0,498	57,0	40,3
0,700	63,2	32,5
0,995	76,2	21,3
1,100	84,0	10,1
1,600	98,0	urme

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V.34

Influenţa timpului de contact asupra randamentului la 280°C

Timpul de contact s	Randamentul faţă de propilen-oxid	
	Alcool alilic	Propion-aldehidă
18	40,3	58,1
15	57	40
10	78	21,5
6,7	88	10,5
4,8	90,2	8,2
5,5	99,8	urme

hidă. Scăderea conţinutului în propionaldehidă la micşorarea timpului de contact (tabela V.34), cum şi izomerizarea alcoolului alilic la propilnaldehidă (tabela V.35) arată că procesul de formare a acestei impurităţi este consecutiv formării alcoolului alilic din propilen-oxid.

În fig. V.23 este reprezentată schema de principiu a unei instalaţii de izomerizare a propilen-oxidului la alcool alilic, cu propilen-oxid în fază gazoasă peste un catalizator solid în strat fix sau fluidizat.

Tabela V.35

Izomerizarea alcoolului alilic în propionaldehidă în prezenţa catalizatorului Li_3PO_4 la un timp de contact de 25 s şi la 280°C

Debitul de alcool alilic 96 % g/l catalizator · h	Compoziţia condensatului, %		Randamentul în propionaldehidă faţă de alcoolul alilic descompus, %
	Alcool alilic	Propionaldehidă	
200	10,3	70,1	77
200	8,3	72,0	80,7

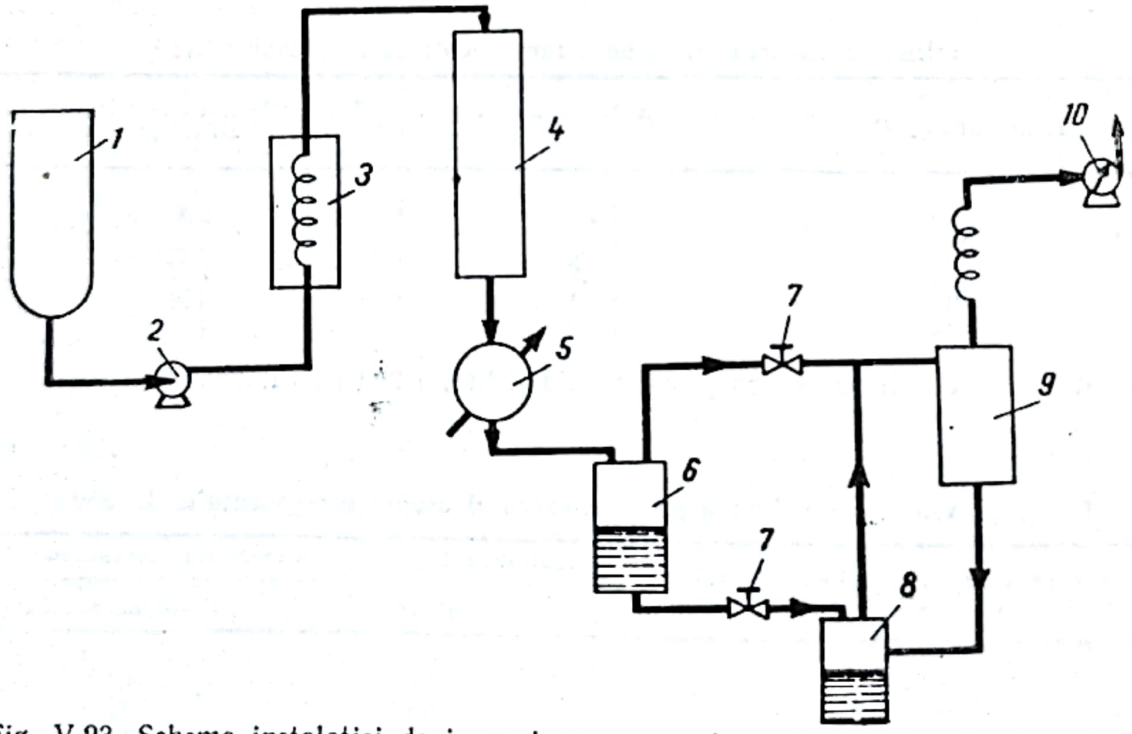


Fig. V.23. Schema instalaţiei de izomerizare a propilen-oxidului la alcool alilic: *1, 8* — rezervoare de produs brut; *2* — pompă; *3* — preîncălzitor; *4* — reactor; *5* — condensator; *6* — separator gaz-lichid; *7* — ventile; *9* — condensator la — 40°C; *10* — gazometru.

Efectuarea reacției în mediu de lichid stabil, inert din punct de vedere chimic (polialchilați de dodecil-benzen, fracțiune 300—350°C la 760 mm Hg), cu catalizator pulverulent în suspensie, permite un control mai eficace al reacției prin reglarea vitezei de evaporare a propilen-oxidului sau răcirea reactorului [6]. Randamentul atinge 92%; vaporii colectați au compoziția 46% alcool alilic, 4% produși carbonilici, 50% propilen-oxid netransformat.

Catalizatorul poate fi separat continuu și regenerat. În fig. V.24 este reprezentată schema unei instalații care funcționează după acest procedeu. Propilen-oxidul preîncălzit este introdus în reactorul prevăzut cu agitare și răcire la o astfel de temperatură încît reacția să decurgă în condiții optime. Vaporii din care s-a îndepărtat printr-o condensare parțială, fracțiunea grea antrenată, pătrund într-un sistem de coloane în care succesiv se separă propilen-oxidul ce se recirculă, fracțiunile ușoare (propionaldehida, acetona) și la sfîrșit, alcolul alilic ca produs de vîrf.

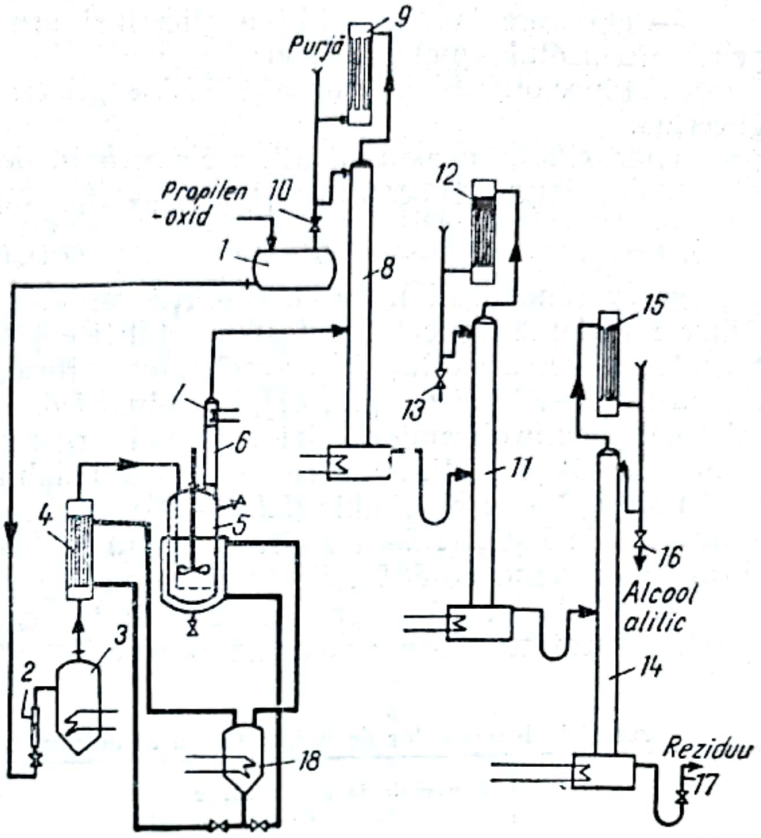


Fig. V.24. Schema tehnologică a instalației de izomerizare a propilen-oxidului cu catalizator în suspensie:

1 — rezervor pentru propilen-oxid; *2*, *4* — preîncălzitoare; *3* — debitmetru; *5* — reactor; *6* — dom de separare a fracțiunilor grele antrenate; *7*, *9*, *12*, *15* — condensatoare; *8* — coloană pentru separarea propilen-oxidului; *10*, *13*, *16*, *17* — robinete de evacuare; *11* — coloană pentru separarea fracțiunilor ușoare; *14* — coloană pentru separarea alcoolului alilic pur; *18* — boiler pentru aducerea reactorului *5* în regim de lucru.

O variantă asemănătoare se realizează folosind ca mediu de reacție hidrocarburi lichide [37] (cu cel puțin șase atomi de carbon), la circa 300°C și o presiune corespunzătoare menținerii fazei lichide.

Din cauza randamentelor mici și neselectivității reacției, oxidarea directă a propilenei la alcool alilic cu catalizatori de oxid cupros, lucrînd la 200—600°C și 20—70 at [38] nu s-a aplicat în industrie.

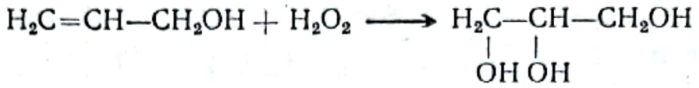
5) **Sinteza glicerinei din alcool alilic.** Transformarea alcoolului alilic în glicerină se poate realiza conform schemei prezentate anterior (v. pag. 603) pe mai multe căi:

— hidroxilarea catalitică cu peroxid de hidrogen;

— clorurare la diclorhidrina glicerinei urmată de hidroliză, eventual prin intermediul epiclorhidrinei;

— hipoclorurare la monoclorhidrina glicerinei, urmată de hidroliza la glicerină.

Hidroxilarea alcoolului alilic cu peroxid de hidrogen:



decurge cu randament mare în condiţii blînde cu soluţii diluate de H_2O_2. Primele variante aplicate au fost necatalitice [31]. Folosirea de catalizatori permite reducerea diluţiei şi accelerarea vitezei de oxidare. S-au propus compuşi de Os, W şi Mo [40, 41], combinaţii de metale din grupele I, II şi V, acizi heteropoliwolframici, acizi sulfonici organici [42], amestecuri de săruri de Mn, Ce, Os [43, 44]. Se lucrează în mediu slab acid.

Folosind acid wolframic (0,004—0,02 mol/mol H_2O_2) cu exces de alcool alilic faţă de H_2O_2 (1,5—4 mol/mol H_2O_2) la temperaturi pînă la 100°C, se obţin randamente de 88%. Se lucrează cu H_2O_2 de 30—50% [45—47].

În tabela V. 36 se prezintă activitatea catalitică a diferitelor săruri metalice, azotatul feric provocînd o reacţie puternic exotermă. Conversia

Tabela V.36

Rezultatele încercărilor de hidroxilare a alcoolului alilic cu diferiţi catalizatori

Compusul studiat	Conversia la alcool alilic % greut.		Compusul studiat	Conversia la alcool alilic, % greut.	
	După 3 h la 50°C	După alte 2 h la 70°C		După 4 h la 50°C	După alte 2 h la 70°C
$CuSO_4$	1,5	5,6	$BaTiO_3$	20,0	—
Ag_2NO_3	28,5	—	$Pb(NO_3)_2$	38,3	—
Ag_2CO_3	28,3	28,3	PbO_2	25,9	25,9
Ag_2Cl_2	70,9	70,3	$Pb(CH_3COO)_2$	4,0	4,2
$Ba(NO_3)_2$	13,4	—	NH_4VO_3	16,3	—
$Zn(NO_3)_2$	5,0	5,0	CrO_3	0	0
$Cd(NO_3)_2$	10,0	12,0	MoO_3	20,0	88,0
$Hg(NO_3)_2$	81,9	circa 100	$H_3PO_4 \cdot 12NO_3 \cdot 12H_2O$	21,1	27,8
Hg_2O	69,0	94,8	H_2WO_4	85,4	85,6
HgO	50,8	72,0	Na_2WO_4	28,7	50,2[1]
$Hg(CH_3COO)_2$	57,5	57,2	$P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot H_2O$	95,2	100,0
$HgSO_4$	92,2	circa 100	$Mn(NO_3)_4$	27,7	—
$Al(NO_3)_3$	16,8	16,0[1]	$MnSO_4$	22,0	—
$TeNO_3$	0,9	—	$Fe(NO_3)_3$	reacţie explozivă	
$Th(NO_3)_4$	10,6	—	$FeSO_4$	70,0	86,3
$UO_2(NO_3)_2$	8,3	—	$Fe_2(SO_4)_3$	62,0	78,0
			$FeCl_2$	68,0	84,0
			$Co(NO_3)_2$	0	0
			$Ni(NO_3)_3$	—	1,3
			$NiCl_2$	1,5	6,8

[1]) După 1 h la 70°C.

maximă se obţine cu săruri de mercur şi cu acid fosfowolframic [48]. Acidul wolframic permite obţinerea unor randamente mari de glicerină care se poate separa relativ uşor la sfîrşitul reacţiei.

În tabelele V.37—V.40 sînt prezentate influenţele diferiţilor factori asupra desfăşurării reacţiei şi asupra purităţii glicerinei obţinute. Pe măsură ce excesul de alcool alilic creşte, randamentul în glicerină creşte o dată cu conversia; valoarea optimă a excesului este de 100%. O concentraţie de 4—5% greut. a peroxidului de hidrogen este satisfăcătoare din punct de vedere economic sub aspectul purităţii glicerinei obţinute şi a conversiei. Cantitatea de catalizator are o mare influenţă asupra desfăşurării reacţiei, la mărirea cantităţii crescînd viteza de reacţie dar şi cantitatea de produse secundare.

Tabela V.37

Influenţa cantităţilor de alcool alilic asupra mersului reacţiei de hidroxilare la 40°C, cantitatea de H_2WO_4 10% greut. faţă de H_2O_2, H_2O : H_2O_2 40 mol/mol

Raportul molar $CH_2=CHCH_2OH:H_2O_2$	Conversia $CH_2=CHCH_2OH$ după 3 h, % greut.	Conversia H_2O_2 după 3 h % greut.	Timpul necesar pentru a reacţiona 95 % din H_2O_2, h	Glicerina % greut.	Puritatea %
1,1	529	72,5	4	80,0	93,6
1,2	80,9	87,6	4	82,6	94,9
1,5	84,3	87,2	4	82,6	93,9
2	98,6	95,6	3	84,8	94,0
3	circa 100	97,8	2	84,3	94,9

Tabela V.38

Influenţa concentraţiei H_2O_2 asupra mersului reacţiei la 40°C, $CH_2=CHCH_2OH$: H_2O_2 2 mol/mol, cantitatea de H_2WO_4 10 % faţă de H_2O_2

Raportul H_2O : H_2O_2	Conversia $CH_2=CHCH_2OH$ după 3 h, %	Conversia H_2O_2 după 3 h % greut.	Timpul necesar pentru a reacţiona 95% din H_2O_2, h	Glicerina % greut.	Puritatea %
80	67,0	87,2	4,5	79,4	96,0
60	89,9	89,7	4,0	85,9	94,8
40	98,6	95,6	3,0	84,8	94,0
30	86,3	94,0	3,0	86,0	94,5
10	77,3	95,7	3,0	82,0	90,9

Tabela V.39

Influenţa cantităţii de acid wolframic asupra mersului reacţiei la 40°C, $CH_2=CHCH_2OH$: H_2O_2 2 mol/mol, H_2O : H_2O_2 40 mol/mol

Cantitatea H_2WO_4 faţă de H_2O_2 % greut.	Conversia $CH_2=CHCH_2OH$ după 3 h, % greut.	Conversia H_2O_2 după 3 h % greut.	Timpul necesar pentru a reacţiona 95% din H_2O_2, h	Glicerina % greut.	Puritatea, %
1,25	19,0	50,0	9,5	81,8	93,2
2,5	41,5	42,1	7	23,1	97,0
5	68,6	65,8	5	83,1	96,5
10,0	98,6	95,6	3	84,8	94,0
15,0	95,7	97,4	2	75,8	95,8
20,0	100	97,1	1	72,2	92,5

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V.40

Influenţa temperaturii asupra mersului reacţiei $CH_2=CHCH_2OH$: H_2O 2 mol/mol Cantitatea de H_2WO_4 10 % greut. faţă de H_2O_2, H_2O : H_2O_2 40 mol/mol

Temperatura °C	Conversia $CH_2=CHCH_2OH$ după 3 h, % greut.	Conversia H_2O_2 după 3 h % greut.	Timpul necesar pentru a reacţiona 95% H_2O_2, h	Glicerina % greut.	Puritatea, %
30	57,2	74,5	5	86,0	95,2
40	98,6	95,6	3	84,8	94,0
50	100	98,2	2	82,7	96,5
60	100	95,5	3	80,9	93,3
70	97,2	96,1	3	81,7	93,4

Efectuarea reacţiei în trepte de temperatură (40,50,70°C) duce la ameliorarea purităţii glicerinei şi la scăderea cantităţii necesare de catalizator.

Catalizatorii se pot recupera prin diferite metode, de exemplu prin precipitare cu clorură de calciu [47].

În varianta industrială, o soluţie de alcool alilic în apă se tratează sub agitare cu peroxid de hidrogen de 30—35% în prezenţa catalizatorului, în proces intermitent sau continuu. Raportul molar între reactanţi H_2O: alcool alilic: H_2O_2 este de 88 : 2 : 1, iar cantitatea de catalizator 6% raportat la alcoolul alilic. Reacţia se conduce în două trepte: în prima treaptă temperatura se menţine la 35—60°C, cînd se consumă circa 95% din apa oxigenată; în treapta a doua, temperatura se ridică la 70—170°C. Durata reacţiei este de circa 2 h în prima treaptă şi de o oră în treapta a doua.

Amestecul de reacţie, cu un conţinut de circa 5,5% glicerină, se tratează cu o soluţie de 10% $CaCl_2$ pentru precipitarea catalizatorului, se distilă pentru îndepărtarea excesului de alcool alilic şi se concentrează, iar glicerina obţinută se distilă în vid. Randamentele sînt de ordinul 88—89% raportat la alcool alilic; circa 89% din catalizator se recuperează; catalizatorul recuperat nu-şi micşorează activitatea.

Într-un procedeu puţin diferit de cel descris, soluţia apoasă de alcool alilic se oxidează cu H_2O_2 la temperatura ordinară în prezenţă de H_2WO_4 în glicidol, iar acesta se saponifică.

Alcoolul alilic poate fi oxidat la glicerină şi cu apă oxigenată în prezenţa acidului formic. În fig. V.25 este reprezentată schema unei astfel de instalaţii.

Alcoolul alilic se introduce continuu împreună cu acid formic şi apă oxigenată într-un reactor încălzit la 46°C. Timpul de reacţie este de circa o oră. Amestecul de reacţie trece continuu într-o coloană de fracţionare din care distilă acid formic 50%. Produsul rămas trece la reacţia de alcooliză. Aici se adaugă metanol şi 2% acid sulfuric de 66°Bé. Reacţia are loc la 105°C şi rezultă formiat de metil, care se vaporizează în condiţiile de reacţie, din glicerină brută. După neutralizare cu alcalii şi spălare, produsul brut se distilă, obţinîndu-se glicerină de 99% puritate.

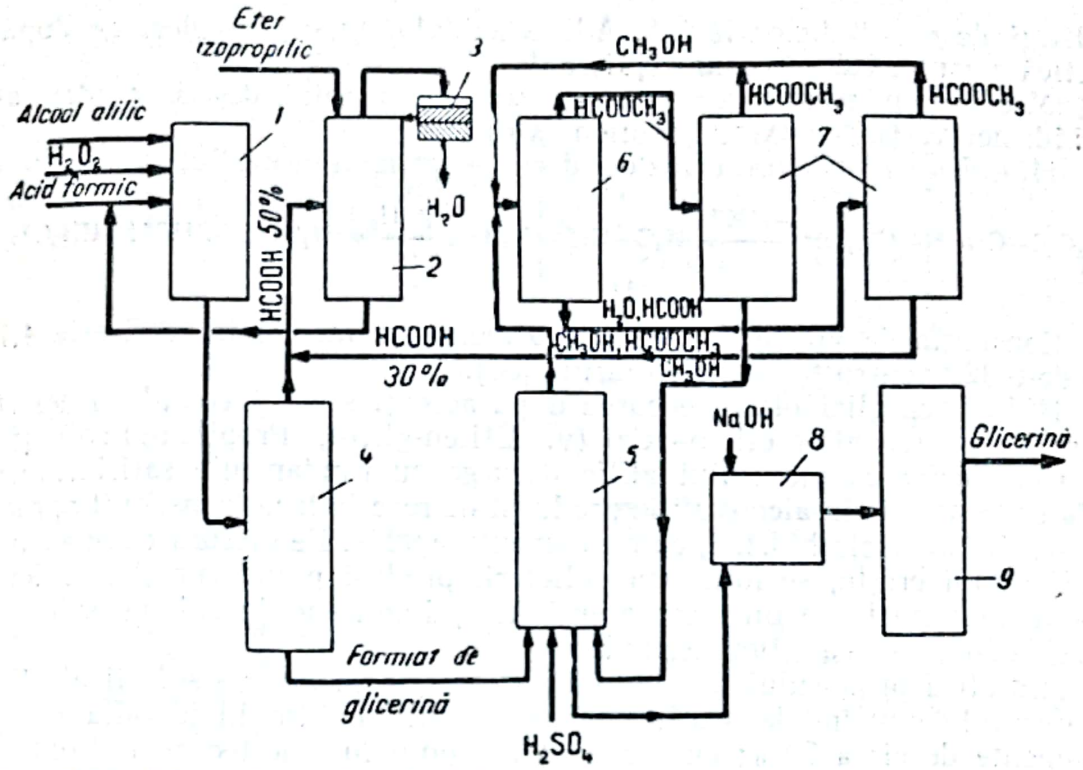


Fig. V.25. Schema instalaţiei de obţinere a glicerinei din alcool alilic şi acid formic: *1* — reactor; *2* — coloană pentru concentrarea acidului formic; *3* — separator; *4* — coloană de fracţionare a produsului de reacţie; *5* — coloană de transesterificare; *6* — coloană de hidroliză; *7* — turnuri de regenerare; *8* — vas de neutralizare; *9* — coloană de distilare.

În sistemul de recuperare, formiatul de metil se hidrolizează cu un catalizator acid; se obţine un amestec de metanol, acid formic, apă şi formiat de metil nereacţionat, care se supune distilării. Rezultă: acid formic diluat, metanol concentrat şi formiat de metil; acesta din urmă se recirculă. Acidul formic diluat este concentrat prin distilare azeotropă cu eter izopropilic şi se recirculă.

Randamentul în glicerină este de 94% faţă de clorura de alil (materia primă pentru sinteza alcoolului alilic).

Clorurarea alcoolului alilic la diclorhidrină,

$$H_2C{=}CH{-}CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow H_2ClC{-}CHCl{-}CH_2OH$$

decurge cu randament mic şi cu formare abundentă de produşi policloruraţi (peste 50%). Clorurarea în soluţii mai diluate şi în prezenţă de clorură de calciu 10% duce la randamente mai mari [1]. Se formează diclorhidrine care se transformă în glicerină prin intermediul epiclorhidrinei, după procedeul descris mai înainte.

Clorhidrinarea alcoolului alilic:

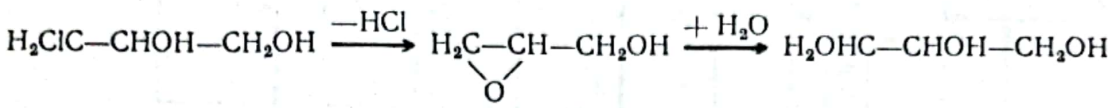
$$H_2C{=}CH{-}CH_2OH + 2ClOH \longrightarrow H_2ClC{-}CHOH{-}CH_2OH + H_2OHC{-}CHCl{-}CH_2OH$$

duce la un amestec de clorhidrine, izomerul β fiind în cantitate mai mare [50]. Reacţia este catalizată de ionii de clor şi de hidrogen. Se formează şi mici

cantităţi de α şi β-diclorhidrină. Adiţia acidului hipocloros decurge după o cinetică complexă de ordinul 2 [51, 52].

Mecanismul acestei reacţii este asemănător celui descris pentru alte clorhidrine (v. Etilen-oxid, Propilen-oxid).

Hidroliza monoclorhidrinelor decurge prin intermediul glicidolului:



Constanta de viteză a hidrolizei α-monoclorhidrinei la 18°C este 4,78, faţă de 0,320 pentru β-monoclorhidrină [53].

Hidratarea glicidolului decurge după aceeaşi schemă complexă descrisă pentru hidratarea altor etilen-oxizi (v. Etilen-glicol, Propilen-glicol) [54].

Clorhidrinarea alcoolului alilic decurge cu randamente satisfăcătoare, la 5% concentraţie în alcool alilic produsul de reacţie fiind constituit aproape exclusiv din monoclorhidrină, cu randament de 92%. Pe măsură ce concentraţia alcoolului creşte, se formează polieteri, produşi policloruraţi etc. Ridicarea temperaturii are un efect asemănător, impunînd lucrul la sub 15°C pentru reducerea reacţiilor secundare.

Hidroliza produsului de clorhidrinare se efectuează cu soluţii alcaline, randamentul depinzînd de alcalinitatea mediului. Cu hidroxid de sodiu se obţin randamente de circa 70%; cu carbonat de sodiu în amestec cu hidroxid de sodiu se atinge peste 90% [55].

Varianta industrială constă în reacţia alcoolului alilic sub formă de soluţie apoasă 5% (la concentraţii mai mari reacţia este foarte violentă) într-un reactor tubular, cu clor în contracurent, la circa 5°C. Are loc adiţia de acid hipocloros, rezultat din reacţia clorului cu apă, cu formare de α- şi β-monoclorhidrine şi cantităţi mici de α- şi β-diclorhidrine. Reacţia este catalizată de ioni de clor şi de hidrogen. Fiind o reacţie exotermă, temperatura se menţine la 15°C prin intercalarea unui răcitor în sistem.

Amestecul de clorhidrine, între care predomină β-monoclorhidrina, se saponifică cu o soluţie alcalină conţinînd 10% NaOH şi 1% Na_2CO_3; se obţine un produs cu circa 93,5% glicerină, care se concentrează, se centrifughează pentru îndepărtarea clorurii de sodiu depuse şi se rectifică. Pentru obţinerea glicerinei pure, produsul de la rectificare se poate extrage cu xilen şi se distilă în vid. Randamentul raportat la alcoolul alilic este de circa 90%.

6) **Concentrarea şi purificarea glicerinei.** În toate procedeele descrise se obţin soluţii diluate de glicerină (3—10%) conţinînd clorură de sodiu şi eventual urme de compuşi halogenaţi.

Soluţiile se concentrează în evaporatoare cu efect multiplu, sub vid (fig. V.26). Apele glicerinoase preconcentrate sînt trimise într-un nou evaporator sub vid, în care sînt concentrate pînă la circa 80%, cînd precipită cea mai mare parte din clorura de sodiu. Suspensia este separată, întîi prin decantare, apoi prin centrifugare.

Urmează o deshidratare pînă la 98% (cu eliminarea sării care se mai depune) care se poate realiza prin distilare. Pentru a atinge concentraţii de

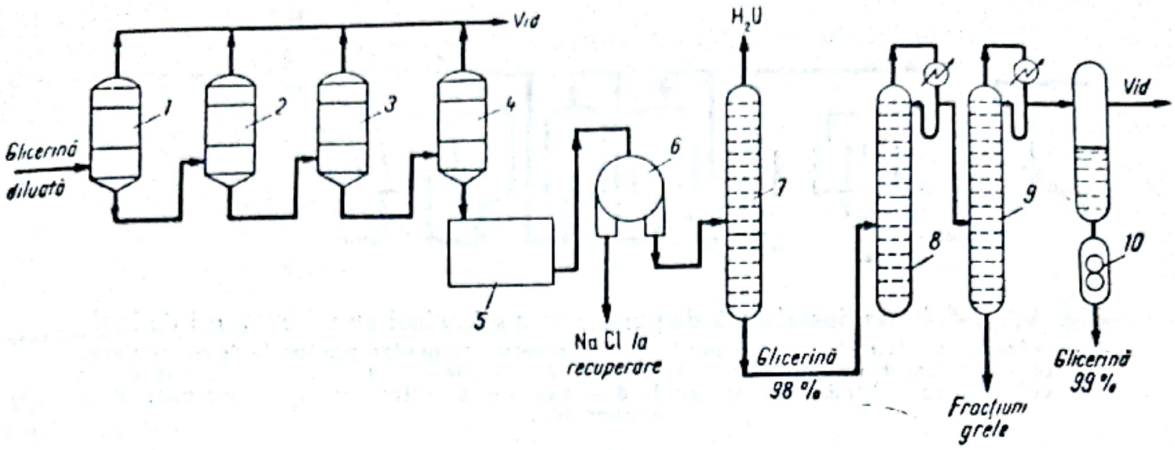


Fig. V.26. Schema tehnologică a instalaţiei de concentrare şi de purificare a glicerinei: *1, 2, 3, 4* — evaporatoare sub vid; *5* — vas de decantare; *6* — centrifugă; *7* — coloană de concentrare; *8, 9* — coloane de rectificare sub vid; *10* — pompă de aspiraţie sub vid.

peste 99%, din baza coloanei de distilare primară, glicerina este supusă unei noi distilări în vid, cu eliminarea fracţiunilor uşoare şi grele. Folosind coloane de distilare eficace, se pot obţine diferite calităţi de glicerină de la diferitele nivele ale coloanei.

Eliminarea totală a produşilor cloruraţi se poate realiza printr-o extracţie a glicerinei de 98%, la cald, cu hidrocarburi.

Deoarece soluţiile de glicerină provenite de la sinteze cu clor conţin hidrocarburi clorurate care hidrolizează în cursul concentrării şi purificării, utilajele se construiesc din materiale rezistente la acţiunea acidului clorhidric, clorura ferică fiind un catalizator de polimerizare a glicerinei.

În general, se folosesc instalaţii identice cu cele pentru purificarea glicerinei obţinută din materii prime naturale [2, 3].

Alte procedee de rafinare depind de provenienţa glicerinei supuse purificării şi pot include distilarea repetată, tratarea cu cărbune activ, cu peroxid de hidrogen, cu 0,05—2,5% H_2SO_4 la 100—140°C, urmată de neutralizare şi distilare [56]. Suspensiile prezente în glicerină se pot elimina prin tratare cu agenţi de coagulare şi de precipitare la diferite *p*H-uri [57].

Se aduce *p*H-ul glicerinei brute la 12,0—12,5 cu o soluţie de $Ca(OH)_2$ şi se filtrează.

Filtratul se aduce la un *p*H 5,0—5,5 cu ajutorul sulfatului de aluminiu şi se lasă în repaus timp de o oră. Se filtrează, filtratul se tratează cu barită şi se trece un curent de bioxid de carbon la un *p*H 7,5, după care amestecul se filtrează.

Glicerina obţinută se supune unei ultime purificări cu schimbători de ioni.

În fig. V.27 este reprezentată schema unei instalaţii de purificare a glicerinei cu schimbători de ioni [58].

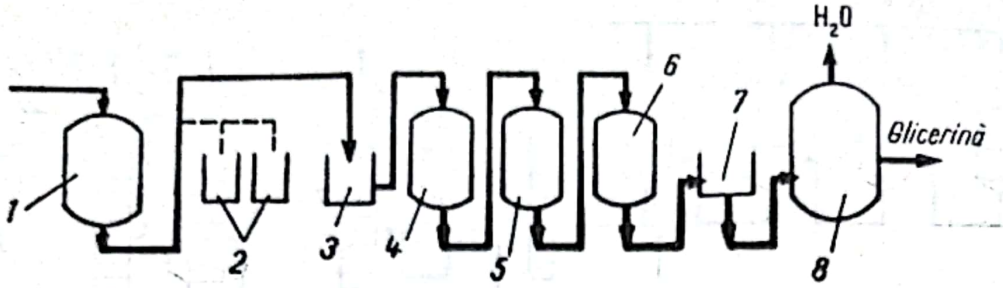


Fig. V.27. Schema instalaţiei de purificare a glicerinei cu schimbători de ioni:
1 — coloană pentru eliminarea ionilor; *2* — rezervoare pentru produsele de recirculare; *3* — rezervor pentru fracţiunea principală; *4* — coloană cu schimbători cationici; *5* — coloană cu schimbători anionici; *6* — vas de amestecare; *7* — rezervor; *8* — evaporator.

Apele glicerinoase, cu circa 30% glicerină şi 2,5% clorură de sodiu sînt întîi trecute printr-o coloană cu schimbători de ioni uzuali. Din cauza repartiţiei deosebite a componentelor neionice şi ionice (substanţele organice dizolvate tind să existe la aceeaşi concentraţie în faza lichidă din interiorul schimbătorilor şi în lichidul interstiţial, pe cînd ionii au concentraţii mai mici în faza lichidă decît în lichidul interstiţial) cele două componente vor fi reţinute inegal. Printr-o spălare cu apă se elimină în primul rînd soluţia de clorură de sodiu, care deplasează lichidul interstiţial. Glicerina apare în efluent mai tîrziu. Fracţiunile intermediare şi finale se recirculă. Instalaţia lucrează la 80°C.

Soluţia din care s-a îndepărtat astfel cea mai mare parte din clorura de sodiu este deionizată total prin trecere prin coloane în serie cu schimbători anionici şi cationici şi poate fi adusă la o concentraţie de peste 99,5% prin simplă evaporare, fără distilare.

Pentru depozitarea glicerinei se recomandă folosirea de rezervoare căptuşite cu nichel sau aluminiu. Toxicitatea glicerinei este mică; pericolul de incendiu şi de explozie este de asemenea redus.

d. Condiţii de calitate

Condiţiile de calitate pentru glicerina obţinută prin sinteză, sînt următoarele: densitatea d_{20}^{20} min., 1,262 g/cm³, conţinutul în glicerină min. 98,7%, conţinutul în cenuşă max. 0,01%, conţinutul în cloruri max. 0,02%, conţinutul în materii grele 20 p.p.m., indicele de culoare (ASTM D 1209) max. 20, indicele de refracţie (ASTM 1218) 1,467—1,471, conţinutul în apă (Am. Oil Chem. Asoc.) max. 0,75%; pentru cea provenită din produse naturale, pentru glicerine destinate utilizărilor industriale curente cum şi pentru glicerina de uz farmaceutic sînt date în STAS 193-59.

e. Indici tehnico-economici

În tabela V.41 sînt calculate, pe bază de date din literatură, consumurile specifice pornind de la propilenă, pentru diferitele variante posibile pentru sinteza glicerinei.

Tabela V.41

Consumurile specifice la obţinerea glicerinei

Consumurile specifice	Procedeul cu							
	Epiclorhidrină	Clorură de alil—alcool alilic—monoclorhidrină	Clorură de alil—alcool alilic (cu H_2O_2)	Propilenoxid—alcool alilic—monoclorhidrină	Propilenoxid—alcool alilic (cu H_2O_2)	Acroleină—alcool izopropilic—alcool alilic—monoclorhidrină	Acroleină—alcool izopropilic—alcool alilic (cu H_2O_2)	Clorură de alil—diclorhidrină—glicerină
Materii prime								
Propilenă depropanizată, kg/t	633	650	656	610	618	783	793	650
Propilenă brută, kg/t	—	—	—	—	—	711	720	—
Clor, kg/t	1 956	1 986	1 120	1 915	1 047	880	—	2 170
Hirdoxid de sodiu, kg/t	—	1 410	494	923	—	975	54	1 340
Carbonat de sodiu, kg/t	650	92	—	92	—	92	—	50
Oxid de calciu, kg/t	696	—	—	812	822	—	—	—
Peroxid de hidrogen, kg/t	—	—	520	—	520	—	520	—
Acid sulfuric 98%, kg/t	—	—	—	—	—	20	20	—
Oxigen, kg/t	—	—	—	—	—	598	605	—
Apă tehnologică, kg/t	15 000	26 680	12 560	25 400	11 500	22 000	7 630	—
Utilităţi								
Abur, kg/t	20 000	19 250	9 270	19 000	9 000	32 500	22 600	30 000
Apă, m^3/t	100	71,5	80	80	70	300	300	80
Energie electrică, kW/t	500	235	150	150	150	150	150	400
Costul comparativ al instalaţiei	1	1	1	1	1	1,33	1,33	—

Diversitatea căilor posibile permite alegerea variantei optime în funcţie de: condiţiile locale; existenţa unor materii prime, ca de exemplu clor sau peroxid de hidrogen; necesarul — pentru alte fabricaţii — de intermediari ca propilen-oxid, epiclorhidrină etc., posibilitatea valorificării de subproduse.

Procedeele cu clor, legate de consum mare de clor şi de obţinerea unei cantităţi mari de acid clorhidric rezidual sau de clorură de sodiu pot fi economice, integrate în complexe, în care se produce clor şi astfel se poate recupera, prin oxidare, respectiv electroliză, clorul legat rezultat.

Scanned with OKEN Scanner

Folosirea peroxidului de hidrogen este condiţionată de obţinerea economică a acestui material (electrolitic sau petrochimic, de la propan prin oxidare cu oxigen, de la alcool izopropilic prin oxidare, sau de la etil-antrachinonă).

Pe lîngă acid clorhidric (500—600 kg/t), clorură de sodiu (2 000—2 200 kg/t), hidrocarburi clorurate (200—300 kg/t), mai pot apare — în funcţie de procedeul aplicat — şi alte subproduse: acetonă (circa 700 kg/t, în cazul reducerii acroleinei cu alcool izopropilic), propionaldehidă etc., a căror valorificare trebuie considerată la estimarea economicităţii procedeelor.

f. Constante fizice

Glicerina anhidră este un lichid vîscos, incolor, inodor, cu gust dulce, higroscopic. Principalele sale constante fizice sînt date în tabela V.42. În tabelele V.43—V.48 şi în fig. V.28 sînt prezentate variaţia diferitelor constante fizice ale glicerinei şi ale sistemelor în care intervine şi care au importanţă tehnică.

Tabela V.42

Constantele fizice ale glicerinei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	92,1
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	290
Temperatura de topire, °C	17,9
Căldura de formare la 18°C şi 760 mm Hg, kcal/mol	—157,9
Căldura de dizolvare, kcal/mol	1,381
Căldura de topire la 18°C, kcal/mol	4,414
Căldura de combustie la volum constant, kcal/mol	396,8
Temperatura de inflamabilitate (vas închis), °C	177
Temperatura de autoaprindere, °C	
în aer la 760 mm Hg	520
în O_2 la 1 at	412
în O_2 la 33 at	205
Factorul de compresibilitate la 18°C, $at^{-1} \cdot cm^{-2}$	$21,7 \cdot 10^{-6}$
Constanta de disociere	$0,07 \cdot 10^{-13}$
Tensiunea superficială faţă de aer, dyn·cm	
la 0°C	88,0
la 20°C	63,4
la 90°C	58,6
la 150°C	51,9
la 202°C	45,3

Tabela V.43

Căldura de vaporizare a glicerinei

Temperatura °C	Căldura de vaporizare cal/mol	Temperatura °C	Căldura de vaporizare cal/mol
		125	18,925
55	21,060	135	19,430
65	21,120	145	19,810
75	21,170	155	19,740
85	20,840	165	18,740
95	19,910	175	18,610
105	19,300	185	18,780
115	19,530	195	18,170

Tabela V.44

Presiunea de vapori a soluțiilor de glicerină

Apă : glicerină mol : mol	Glicerină % greut.	Presiunea de vapori, mm Hg	
		la 0°C	la 15°C
0,185	96,59	0,41	1,32
0,386	92,97	0,86	2,62
0,651	88,70	1,34	3,92
0,905	84,95	1,72	4,93
1,158	81,41	2,02	5,76
1,424	78,20	2,29	6,48
1,744	74,55	2,52	7,15
2,093	70,94	2,74	7,76
2,792	64,65	3,08	8,70
3,519	59,21	3,32	9,39
4,595	52,70	3,55	10,04

Tabela V.45

Temperaturile de fierbere ale glicerinei la diferite presiuni

Temperatura de fierbere °C	Presiunea mm Hg	Temperatura de fierbere °C	Presiunea mm Hg
292,01	800	212,52	70
290,00	760	208,40	60
286,79	700	203,62	50
280,91	600	197,96	40
274,23	500	190,87	30
266,20	400	181,34	20
256,32	300	174,86	15
243,16	200	166,11	10
222,41	100	161,49	8
219,44	90	155,69	8
216,17	80	152,03	5
		147,87	4

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V.46

Temperaturile de congelare ale soluţiilor glicerină-apă

Glicerină % greut.	Apă % greut.	Temperatura de congelare °C	Glicerină % greut.	Apă % greut.	Temperatura de congelare °C
0,0	100,0	0	65,0	35,0	– 43,0
5,0	95,0	– 0,6	65,6	34,4	– 44,5
10,0	90,0	– 1,6	66,0	34,0	– 44,7
11,5	88,5	– 2,0	66,7	33,3	– 46,5
15,0	85,0	– 3,1	67,1	32,9	– 45,5
20,0	80,0	– 4,8	67,3	32,7	– 44,5
22,6	77,4	– 6,0	88,0	32,0	– 44,0
25,0	75,0	– 7,0	70,0	30,0	– 38,9
30,0	70,0	– 9,5	70,9	29,1	– 37,5
33,3	67,0	– 11,0	75,0	25,0	– 29,8
35,0	65,0	– 12,2	75,4	24,6	– 28,5
40,0	60,0	– 15,4	79,0	21,0	– 22,0
44,5	55,5	– 18,5	80,0	20,0	– 20,3
45,0	55,0	– 18,8	84,8	15,2	– 10,5
50,0	50,0	– 23,0	85,0	15,0	– 10,9
53,0	47,0	– 26,0	90,0	10,0	– 1,6
55,0	45,0	– 28,2	90,3	9,7	– 1,0
60,0	40,0	– 34,7	95,0	5,0	7,7
60,4	39,6	– 35,0	95,3	4,7	7,5
64,0	36,0	– 41,5	98,2	1,8	13,5
64,7	35,3	– 42,5	100,0	0,0	17,0

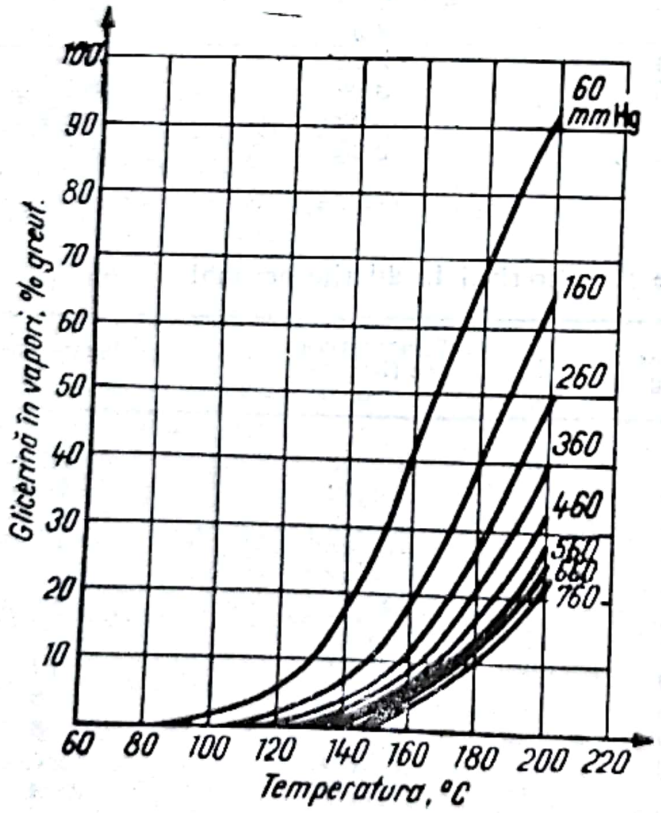


Fig. V.28. Compoziţia vaporilor în echilibru cu soluţiile glicerină: apă, la diferite presiuni.

Tabela V.47

Temperaturile de fierbere ale soluţiilor glicerină-apă, la diferite presiuni

Glicerină % greut.	Presiunea, mmHg														
	40	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	760
0	34,0	51,6	60,1	66,4	71,6	75,9	79,6	82,9	85,9	88,7	91,2	93,5	95,7	97,7	100,0
10	34,4	52,1	60,7	67,0	72,3	76,6	80,3	83,7	86,7	89,5	92,0	94,3	96,6	98,6	100,9
20	34,9	52,7	61,3	67,7	73,0	77,3	81,1	84,4	87,5	90,3	92,9	95,2	97,4	99,5	101,8
30	35,5	53,4	62,1	68,6	73,8	78,2	82,0	85,3	88,4	91,3	93,8	96,2	98,4	100,4	102,8
40	36,4	54,4	63,1	69,5	74,9	79,3	83,1	86,4	89,5	92,4	95,0	97,3	99,6	101,7	104,0
50	37,5	55,7	64,5	71,1	76,4	80,9	84,8	88,2	91,3	94,2	96,8	99,2	101,5	103,6	106,0
60	39,5	58,0	66,9	73,5	79,0	83,5	87,4	90,9	94,1	97,0	99,7	102,1	104,4	106,6	109,0
70	43,0	61,7	70,8	77,6	83,1	87,7	91,7	95,2	98,4	101,4	104,1	106,6	109,0	111,1	113,6
80	49,1	68,2	77,4	84,3	90,0	94,6	98,7	102,3	105,6	108,7	111,4	113,9	116,3	118,5	121,0
90	59,5 (50 mm)	80,2	90,3	97,7	103,9	109,1	113,5	117,4	121,0	124,4	127,4	130,2	132,8	135,2	138,0
100	210,0	227,3	238,6	246,8	253,6	259,2	264,3	268,2	272,1	275,7	278,8	281,8	284,6	287,1	290,0

Tabela V.48

Temperaturile de fierbere ale soluţiilor glicerină-apă saturată cu NaCl, °C

Presiunea mm Hg	°C	Apă, % 100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	4,36
		Glicerină, % 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95,64
760,00	100	108,7	109,8	109,8	111,1	112,5	114,2	116,8	120,9	129,0	149,8	179,3
525,80	90	91,2	98,5	99,2	100,5	101,8	103,5	106,0	109,8	117,6	137,1	164,7
355,10	80	87,7	87,9	88,7	89,9	91,2	92,8	95,0	98,7	106,0	124,4	149,9
233,53	70	77,3	77,3	78,1	79,3	80,6	82,0	84,2	87,7	94,5	111,6	135,2
149,19	60	66,8	66,6	67,6	68,8	70,0	71,3	73,4	76,7	83,1	98,9	120,5
92,30	50	56,5	56,1	57,0	58,2	59,4	60,6	62,6	68,6	71,7	87,2	105,8

Scanned with OKEN Scanner

g. Metode de analiză

Analize cantitative. Pentru determinarea purităţii glicerinei în care singura impuritate prezentă în cantitate apreciabilă este apa, se pot aplica următoarele metode fizice:

— măsurarea greutăţii specifice, metoda cea mai rapidă şi sigură pentru determinarea concentraţiei glicerinei, avînd o precizie de $\pm$ 0,02%; greutatea specifică se măsoară cu ajutorul picnometrului;

— măsurarea indicelui de refracţie al soluţiilor de glicerină care determină conţinutul în glicerină cu o precizie de $\pm$ 0,1%;

— determinarea umidităţii cu ajutorul curbelor de conductibilitate ale electroliţilor dizolvaţi în glicerină;

— măsurarea temperaturii de fierbere care poate da o indicaţie asupra conţinutului în apă al glicerinei.

În prezenţa unor cantităţi mai importante de alte impurităţi decît apa, metodele fizice nu mai sînt aplicabile şi se recurge la metode chimice. Dintre acestea cele mai frecvente sînt descrise în continuare.

— Acetilarea glicerinei se poate realiza prin refluxarea probei de anhidridă acetică (cu minimum 95% anhidridă) în prezenţă de acetat de sodiu topit, prin încălzire cu anhidridă acetică în piridină şi prin încălzire cu clorură de acetil în piridină. De asemenea se acetilează şi alţi compuşi hidroxilaţi prezenţi în glicerină. Metoda se foloseşte atît pentru glicerina pură cît şi pentru cea brută, cu o concentraţie de minimum 60%. Metoda de acetilare în prezenţă de acetat de sodiu dă rezultate cu 1,1% mai mici, pe cînd acetilarea în prezenţă de piridină dă abateri standard de numai $\pm$ 0,3%.

— Metoda cu bicromat constă în oxidarea glicerinei cu bicromat de potasiu şi acid sulfuric la bioxid de carbon şi apă. Practic interferează toate substanţele organice. Metoda este aplicabilă soluţiilor apoase de glicerină fără impurităţi oxidabile sau conţinînd impurităţi care pot fi îndepărtate prin diferite metode de precipitare. Metoda este prea laborioasă şi dă rezultate cu 0,3% mai mici.

— Metoda cu periodat de sodiu constă în oxidarea probei după neutralizare cu periodat de sodiu şi titrarea acidului formic format cu soluţie de hidroxid de sodiu pînă la *p*H 8,1 $\pm$ 0,1 pentru probă şi 6,5 $\pm$ 0,1 pentru martor; pentru determinarea punctului final se foloseşte un *p*H neutru. Metoda este aplicabilă soluţiilor de glicerină oricît de diluate, fiind utilă în special la analiza probelor care conţin impurităţi organice oxidabile. Simultan se determină însă şi alţi polialcooli conţinînd cel puţin trei grupe hidroxilice adiacente.

— O altă metodă de dozare a glicerinei constă în oxidarea cu permanganat de potasiu, după îndepărtarea prin precipitare a altor impurităţi oxidabile.

— Determinarea apei în glicerină se efectuează prin metoda Karl-Fischer.

Pentru caracterizarea glicerinei se mai determină: conţinutul în cenuşă, alcalinitatea sau aciditatea, reziduul organic la 160°C, reziduul total la 160°C, indicele de culoare, mirosul.

În literatura de specialitate se găsesc metode pentru analiza glicerinei în prezență de propilen-glicol și trimetilen-glicol.

Conținutul în glicerină, în absența altor polioli cu trei sau cu mai multe grupe hidroxil adiacente, se dozează prin oxidare cu periodat de sodiu la acid formic și titrarea acidului formic rezultat [59] sau a formaldehidei [60].

În soluții apoase, așa cum rezultă din diferite procedee, se propune dozarea glicerinei după trecerea probelor prin coloane cu schimbători de ioni puternic acizi și puternic bazici. În soluția deionizată, conținutul în glicerină se determină refractometric [61].

Altă metodă chimică de dozare constă în oxidarea cu tetraacetat de plumb, în prezența acetatului de potasiu și a acidului acetic. Excesul de reactivi este hidrolizat și se determină Pb^{4+} cu o soluție amoniacală de Zn^{2+} [62].

Pentru dozarea unor amestecuri complexe se folosesc metode fizico-chimice. Amestecul cu hidroxi-acetonă se separă prin cromatografie pe hîrtie [63]. Amestecurile complexe cu 1,3-propan-diol și alți compuși polihidrici pot fi analizate prin cromatografie de gaz [64, 65], eventual după transformare în eteri trimetil-silicici [66].

Apa se poate doza și prin spectroscopie în infraroșu [67].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Eng. News, 5 nov. 1962, p. 34.
2. *Miner, C. S., Dalton, N. N.* Glycerol. New York, Reinhold Publ. Corp., 1953.
3. *Schlenker, E.* Das Glyzerin. Stuttgart, Wissensch. Verlagsges, 1932.
4. *Würtz, A.* Ann., **102**, 1857, p. 338.
5. *Piloty, O.* Berichte, **30**, 1897, p. 3167.
6. Brev. amer. 2 269 935/1940; Chem. Abstr., **36**, 1942, p. 3188.
7. Brev. germ. 725 842/1936.
8. *Langenbeck, W., Bollow, M.* Naturwiss, **42**, 1955, p. 389.
9. *Pictet, L., Barbier, A.* Helv. Chim. Acta, **4**, 1921, p. 925.
10. Brev. germ. 1 158 951/1962; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 6747.
11. *Fairbairn, A. W., Cheney, H. A., Cherniavsky, A. J.* Chem. Eng. Progr., **43**, nr. 6, 1947, p. 28.
12. *Sconce, J. S.* Chlorine — Its manufacture properties and uses. New York, Reinhold Publ. Corp., 1962.
13. *De la Mare, P.B.A., Vaughan, W. E.* J. Chem. Educ., **34**, 1957, p. 10; **34**, 1957, p. 64.
14. *Hearne, G. W., Evans, T. W., Yale, H. L., Hoff, N. C.* J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1392.
15. *Rust, F. F., Vaughan, W. E.* J. Org. Chem., **5**, 1940, p. 472.
16. *Groll, H. P. A., Hearne, G.* Ind. Eng. Chem., **31**, 1939, p. 1530.
17. *Groll, H. P. A., Hearne, G., Rust, F. F., Vaughan, W. E.* Ind. Eng. Chem., **31**, 1939, p 1239.
18. *Myszkowski, F.* Chimie et Industrie, **91**, 1964, p. 654.
19. *Pritchard, J. G., Long, F. A.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2667.
20. *Kwart, H., Goodman, A. L.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1947.
21. *Le Noble, W. J., Duffy, M.* J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 619.
22. Brev. amer. 2 072 016/1936.
23. Brev. amer. 2 318 033/1939.
24. *Read, R. R., Freer, R. M.* J. Amer. Chem. Soc., **48**, 1926, p. 1401.
25. Brev. amer. 2 462 301/1949.
26. *Schultz, H., Wagner, H.* Angew. Chem., **62**, 1950, p. 105.

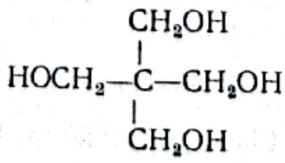
Scanned with OKEN Scanner

27. *Smith, C. W.* Acrolein. New York, John Wiley, 1962, p. 88.
28. *Bellard, S. A., Finch, H. D., Winkler, D. E.* Adv. in Catalysis, vol. IX, New York, Academic Press, 1957, p. 754.
29. Brev. amer. 2 767 221/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7400 *a*.
30. Brev. englez 755 600/1946; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10557 *i*.
31. *Polkovnikova, A. G., Ivanova, L. A.* Him. Prom., nr. 1, 1966, p. 16.
32. Brev. amer. 2 426 264/1947.
33. Brev. amer. 2 986 585/1961.
34. *Sergheev, P. G., Bukreeva, E., Polkovnikova, A.* J. Prikl. Him., **31**, 1958 p. 1415.
35. *Sergheev, P. G. Bukreeva, E., Polkovnikova, A.* J. Prikl. Him., **31**, 1959, p. 935.
36. Brev. franc. 1 271 563/1961.
37. Brev. franc. 1 284 264/1962.
38. Brev. canad. 552 812/1958.
39. Brev. germ. 863 492/1940; Chem. Zentr., **1953**, p. 6335.
40. Brev. germ. 892 589/1943; Chem. Zentr., **1954**, p. 2048.
41. Brev. germ. 908 135/1943; Chem. Zentr., **1955**, p. 2071.
42. Brev. amer. 2 731 502/1956; Chem Abstr., **51**, 1957, p. 2027.
43. Brev. olandez 83 175/1956; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 4681.
44. Brev. germ. 907 774/1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 16837.
45. Brev. amer. 2 862 978/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 7019.
46. Brev. englez 730 431/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 13 083.
47. Brev. englez 725 375/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 5021.
48. *Jakubowicz, L.* Przemysl. Chem., **41**, 1962, p. 708.
49. Brev. canad. 432 451/1946; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 3466.
50. *Read, J., Hurst, E.* J. Chem. Soc., **121**, 1922, p. 989.
51. *Israel, G. C., Marlin, J. K., Soper, F. G.* J. Chem. Soc., **1950**, p. 1282.
52. *De la Mare, P. B. D., Pritchard, J. G.* J. Chem. Soc., **1954**, p. 3910.
53. *Smith, L., Lindberg, J.* Berichte, **61**, 1928, p. 1709.
54. *Ross, W. C.* J. Chem. Soc., **1950**, p. 2257.
55. Brev. amer. 2 318 032/1941; Chem. Abstr., **37**, 1943, p. 5984.
56. Brev. amer. 2 977 291/1961.
57. Brev. japonez 160/1961; Rev. Franc. Corp. Gras., **8**, 1961, p. 723.
58. *Michalson, A. W.* Chem. Eng., 18 mart. 1963, p. 176.
59. *Kline, G. M.* Analytical Chemistry of Polymers. New York, Interscience Publ .Inc., vol. I, 1959, p. 26
60. *Kopecky, A., Klazar, V.* Prumysl. Petrovin, **11**, 1960, p. 438.
61. *Maros, L., Schulek, E.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **20**, nr. 3, 1959, p. 359.
62. *Berka, A.* Z. Analyt. Chem., **195**, nr. 4, 1963, p. 263.
63. *Waldi, D., Lange, W. R.* Naturwiss., **50**, nr. 4, 1965, p. 126.
64. *Murray, W. J., Williams, A. F.* Analyst, **86**, 1961, p. 849.
65. *Clifford, J.* Analyst, **85**, 1960, p. 475.
66. *Smith, B., Carlson, O.* Acta Chem. Scand., **17**, 1963, p. 455.
67. *Small, R. M. B.* Appl. Spectroscopy, **16**, 1962, p. 116.

4. PENTAERITRITA

a. Generalităţi

Pentaeritrita (tetrametilol-metan) este un poliol,



utilizat în principal (peste 90% din producţie) la obţinerea polimerilor alchidici, în locul glicerinei. Restul este folosit la diferite fabricaţii (explozivi, plastifianţi, stabilizatori termici etc.). Pentaeritrita serveşte, de asemenea, ca materie primă pentru sinteza *bis*-(clor-metil)-oxetanului, monomerul unui polieter clorurat.

Producţia de pentaeritrită este staţionară (între anii 1955 şi 1963 s-a menţinut în S.U.A. la circa 27 000 t/an, la o capacitate de circa 36 000 t/an), fiind plafonată de costul relativ ridicat în comparaţie cu glicerina pe care o înlocuieşte şi pe care capacităţi foarte mari de producţie, bazate pe materii prime ieftine, o fac cu peste 30% mai ieftină [1].

În ultima vreme se caută noi căi de utilizare a pentaeritritei, pentru obţinerea de agenţi activi de suprafaţă, noi tipuri de plastifianţi, uleiuri sicative etc.

b. Posibilităţi de obţinere

Pentru sinteza pentaeritritei se foloseşte în practică o singură metodă [2]: condensarea unui mol de acetaldehidă cu patru mol fomaldehidă, în două trepte; prima treaptă este o condensare la pentaeritroză:

$$3HCHO + CH_3CHO \xrightarrow{\text{alcalii}} C(CH_2OH)_3CHO$$

a doua treaptă este o reacţie tip Cannizzaro între pentaeritroză şi formaldehidă:

$$C(CH_2OH)_3CHO + HCHO \xrightarrow{\text{alcalii}} C(CH_2OH)_4 + HCOOH \text{ (sare)}$$

Reacţia are loc în mediu apos, fără separarea pentaeritrozei. Ca agent de condensare se utilizează mai frecvent hidroxid de calciu şi uneori hidroxid de sodiu. Din mediul de reacţie pentaeritrita se separă prin neutralizare şi cristalizare.

Alte metode, fără extindere industrială, sînt: condensarea crotonaldehidei cu formaldehidă şi condensarea aldolului cu formaldehida.

c. Tehnologie

În realizarea industrială a reacţiei se adaugă încet acetaldehida la o soluţie apoasă de formaldehidă, care conţine agentul de condensare (hidroxid de calciu). Amestecul se menţine sub agitare la 40—50°C, timp de circa 1,5 h. La sfîrşitul perioadei de reacţie are loc o creştere bruscă a temperaturii; această fază, de „caramelizare", care este necesară atît pentru mărirea randamentului final cît şi pentru obţinerea unui produs de puritate corespunzătoare nu trebuie să se prelungească, ci se trece repede la separarea pentaeritritei. Aceasta se realizează prin precipitarea calciului cu acid sulfuric, filtrarea sulfatului de calciu şi concentrarea filtratului prin evaporare în vid; prin răcire crista-

Scanned with OKEN Scanner

lizează pentaeritrita, care se separă prin filtrare. Operaţia de concentrare-cristalizare se repetă de încă două ori. Lichidul mamă primar poate fi parţial recirculat în reacţie.

În timpul reacţiei se formează numeroase produse secundare; în plus, mediul de reacţie mai conţine excesul de formaldehidă şi acidul formic pus în libertate prin acidulare.

Aceste impurităţi micşorează puritatea produsului final şi formează un mediu vîscos, din care pentaeritrita se separă greu.

Pentru producerea pentaeritritei se foloseşte formaldehida neinhibată, conţinînd sub 1% metanol şi paraformaldehidă.

Prezenţa metanolului are un efect defavorabil asupra randamentului în pentaeritrită [3]: în aceleaşi condiţii de lucru, din formaldehidă cu un conţinut de 0,5—1,0% metanol se obţine pentaeritrită cu un randament de 80%, pe cînd prezenţa unor cantităţi mai mari de metanol, peste 4%, micşorează randamentul la 65%.

Într-un brevet [4] se recomandă transmisia luminii drept criteriu pentru reactivitatea formaldehidei în sinteza pentaeritritei, o soluţie corespunzătoare condiţiilor de reacţie, avînd o transmisie de 80—85% la 320 mμ şi permiţînd efectuarea reacţiei la 30°C.

Formaldehida provenită de la oxidarea directă a hidrocarburilor uşoare conţine cantităţi mici de acceleratori naturali pentru sinteza pentaeritritei, care permit completarea primei perioade de reacţie în 30 min la 40—45°C şi a celei de a doua la 50—55°C, rezultînd un produs cu un conţinut mic în polipentaeritrită [5].

În unele lucrări [6] este descrisă utilizarea paraformaldehidei ca materie primă, deoarece depolimerizarea ei fiind o reacţie puternic endotermă se consumă căldura de reacţie rezultată la sinteza pentaeritritei şi se reduce considerabil cantitatea de agent de răcire.

Concentraţia optimă pentru soluţiile de formaldehidă este de 12—20% greut.; concentraţiile prea mari duc la formarea unor cantităţi mari de produse secundare, pe cînd o diluare excesivă micşorează viteza de reacţie şi măreşte costul operaţiei de evaporare înainte de cristalizarea pentaeritritei. Unii autori [7] recomandă concentraţii mai mari de formaldehidă (17—30%) folosind drept agent de condensare hidroxidul de sodiu şi un raport molar formaldehidă : acetaldehidă de 4,5 : 1, menţinînd riguros temperatura sub 30°C.

În sinteza pentaeritritei se utilizează acetaldehida tehnică cu o puritate de 99% sub formă lichidă.

După cum s-a menţionat, drept agenţi de condensare cei mai practici şi mai ieftini sînt hidroxizii de calciu şi de sodiu. Folosirea hidroxidului de sodiu necesită un control riguros al condiţiilor de reacţie şi mai ales menţinerea unei temperaturi joase, sub 30°C. În general se preferă utilizarea hidroxidului de calciu care permite un control mai uşor al *p*H-ului, iar ionul Ca^{2+} este mai uşor de îndepărtat din amestecul de reacţie.

După cum s-a arătat, succesiunea introducerii reactanţilor constă în adăugarea acetaldehidei la o suspensie de hidroxid de calciu în soluţie de formaldehidă. Acest sistem permite menţinerea unei concentraţii mici de

acetaldehidă tot timpul reacției, evitîndu-se pierderile ei prin reacții secundare (condensare, reacții Cannizzaro). În tot timpul adăugării acetaldehidei temperatura trebuie riguros controlată, pentru a se evita supraîncălzirile; suprafața de răcire a reactorului trebuie să fie relativ mare.

Literatura de brevete [8] indică și posibilitatea adăugării simultane a acetaldehidei și hidroxidului de calciu peste soluția de formaldehidă, sub un control riguros al *p*H-ului. În aceste condiții se pare că se poate lucra la temperaturi înalte, atingînd 85°C.

Raportul molar formaldehidă: acetaldehidă este teoretic 4. În practica industrială acest raport trebuie să fie mai mare, atît deoarece o parte din formaldehidă se consumă în reacții secundare cît și din cauză că viteza de reacție scade considerabil cînd concentrația în formaldehidă este sub 1%. Din aceste considerente, raportul molar formaldehidă: acetaldehidă nu trebuie să fie mai mic decît 4,5. Pe de altă parte, însă, acest raport nu trebuie să fie nici prea mare, deoarece aceasta ar duce la mărirea costului materiei prime și la dificultatea cristalizării pentaeritritei din soluții concentrate de formaldehidă. Limita superioară a acestui raport molar nu trebuie deci să depășească 5,5. În fig. V.29 [6] este reprezentată influența raportului molar asupra randamentului în condiții de reacție standard.

Raportul optim este considerat între 5,0 și 5,1.

În literatura de specialitate [9—11] se citează și utilizarea unui raport foarte mare, 10—15, ceea ce ar permite operarea la temperaturi joase, obținîndu-se randamente mari în pentaeritrită foarte pură (90—99%). Excesul de formaldehidă trebuie distilat după acidularea amestecului de reacție.

Consumul teoretic de hidroxid de calciu este de 0,5 mol (1 val) $Ca(OH)_2$ la 4 mol formaldehidă. Pentru completarea reacției este necesar un exces de hidroxid de calciu care nu trebuie să fie însă prea mare, deoarece ar favoriza o serie de reacții secundare. În practică se recomandă folosirea unui exces de 10—20% $Ca(OH)_2$.

Creșterea temperaturii micșorează timpul de reacție, dar favorizează reacțiile secundare. În fig. V.30 [6] este reprezentată variația randamentului

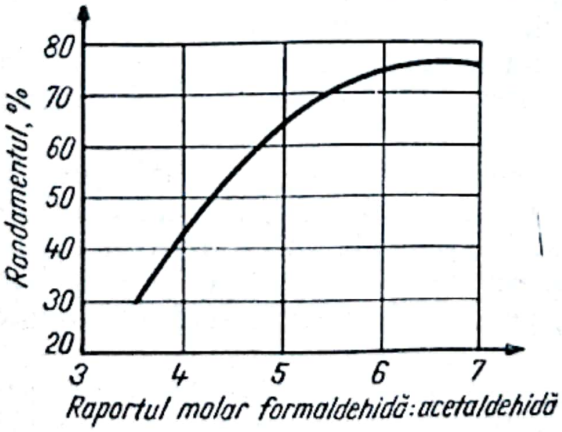


Fig. V.29. Variația randamentului în funcție de raportul molar formaldehidă: acetaldehidă, la 50°C și la un timp de reacție de 25 h.

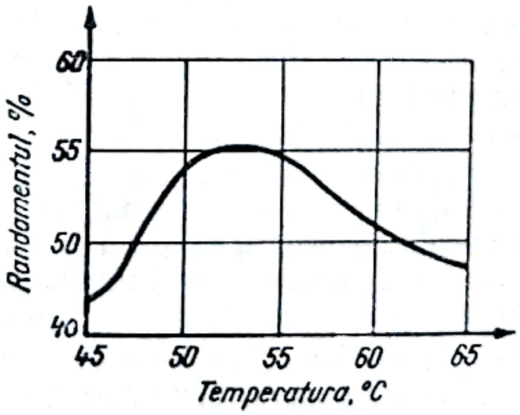


Fig. V.30. Variația randamentului în funcție de temperatură, la un raport molar 5:1 și la un timp de reacție de 4 h.

cu temperatura în condiţii standard. În general se recomandă pentru prima treaptă a reacţiei o temperatură de 30—45°C, iar pentru treapta a doua 55°C.

Se indică menţinerea temperaturii în timpul adăugării reactanţilor la sub 30°C, chiar la 18°C [12], ridicînd-o după 1—2 h la 50—60°C.

După alte date [13] temperaturile joase nu pot asigura randamente satisfăcătoare şi că rezultatele bune obţinute în condiţiile de lucru la temperatură joasă se datoresc supraîncălzirilor locale în urma unei agitări defectuoase.

Controlul riguros al *p*H-ului are un efect important asupra randamentului şi mai ales asupra purităţii produsului. În timpul reacţiei *p*H-ul optim este de 9,0—9,5; un *p*H mai mare favorizează reacţiile secundare nedorite ale formaldehidei (condensare, polimerizare). După terminarea adăugării acetaldehidei, *p*H-ul amestecului de reacţie trebuie corectat cu ajutorul unui acid care formează o sare de calciu solubilă (acid formic, acid acetic etc.).

După cum s-a mai arătat, concentraţia finală în formaldehidă nu trebuie să scadă sub 0,8—1%, deoarece în acest caz viteza de reacţie scade foarte mult.

La cîtva timp după terminarea adăugării acetaldehidei, are loc o creştere bruscă a temperaturii şi o uşoară îngălbenire a produsului. Chimismul acestei reacţii ulterioare nu este încă bine cunoscut, însă ea este neapărat necesară pentru realizarea unui randament bun. După apariţia acesteia, timpul pînă la prelucrarea produsului nu mai are nici o influenţă.

A doua treaptă în sinteza pentaeritritei este o reacţie de tip Cannizzaro între pentaeritroză şi formaldehidă şi constituie treapta determinantă de viteză [14]. Acidul formic format are un efect defavorabil asupra cristalizării pentaeritritei.

Reacţia Cannizzaro poate fi accelerată cu ajutorul unor catalizatori, de exemplu Ni-Raney sau săruri de cupru [15] adăugate amestecului de reacţie după terminarea introducerii acetaldehidei sau oxalat de cupru la început şi oxid de cupru în timpul fazei a doua [16], cu o creştere a randamentului de la 60—70% la 85—90%. Alţi catalizatori recomandaţi sînt peroxizi organici, azo-*bis*-nitrili sau α-dicetone [17, 18].

Pentaeritroza poate fi transformată în pentaeritrită şi prin hidrogenare [19]; amestecul de reacţie obţinut din prima treaptă cu un raport molar formaldehidă: acetaldehidă de 3,8 este hidrogenat la o presiune de 105—140 at, la temperatura camerei, folosind Ni-Raney drept catalizator; s-a obţinut un randament de 89% (faţă de acetaldehidă).

Calciul provenit din utilizarea hidroxidului de calciu drept agent de condensare, trebuie eliminat din amestecul de reacţie, constituind o impuritate de nedorit în produsul final. Nu este recomandabilă solubilizarea lui sub formă de sare a acidului formic, deoarece pe de o parte, se îmbogăţesc apele mame în calciu şi pe de altă parte, pentru că prezenţa acidului formic îngreuiază cristalizarea pentaeritritei.

Metoda industrială prevede precipitarea calciului cu acid sulfuric urmată eventual de o purificare cu acid oxalic. Pentru menţinerea unui *p*H alcalin se mai recomandă precipitarea cu carbonat de sodiu. Sarea de calciu precipitată se îndepărtează prin centrifugare.

Scanned with OKEN Scanner

Demineralizarea soluţiei se poate efectua prin trecerea ei peste un schimbător de cationi, apoi peste un schimbător de anioni [20]. Pentaeritrita se poate recupera din soluţia demineralizată prin evaporare în vid.

Principalele impurităţi conţinute în soluţiile de pentaeritrită sînt: formaldehida, acidul formic cu sărurile lui şi diverşi compuşi organici.

În mediu alcalin, formaldehida se distruge la temperatură înaltă [21], de exemplu în timpul concentrării soluţiei, prin reacţii Cannizzaro şi de polimerizare. Polimerii formaldehidei au o influenţă defavorabilă asupra indicelui de culoare al produsului finit. Pentru evitarea polimerizării, avantajată de prezenţa ionului calciu, se preconizează [22] alcalinizarea soluţiei după îndepărtarea calciului prin precipitare. Acelaşi rezultat se obţine prin precipitarea calciului cu carbonat de sodiu.

Se mai întîlneşte în literatură îndepărtarea formaldehidei reziduale prin distilare [9,11] sau prin extracţie cu ciclohexanol [23].

Acidul formic se formează atît în reacţia de sinteză a pentaeritritei cît şi în reacţia Cannizzaro a formaldehidei. Pentru îndepărtarea lui se poate efectua esterificarea cu metanol sau etanol [24, 25], după îndepărtarea calciului; esterul formează cu apa şi alcoolul un amestec azeotrop ternar care poate fi distilat.

Acidul formic poate fi îndepărtat şi prin extracţie cu tributil-fosfat [26] sau cu acetat de etil [27] sau prin diluarea soluţiei cu acetonă [28], în care caz precipită formiaţii şi agentul de condensare, iar pentaeritrita rămîne în soluţie.

Se poate recurge şi la încălzirea soluţiilor sub presiune, la circa 250°C, în prezenţa unui catalizator de nichel sau de metal nobil [29] sau oxizi de cupru, cadmiu, mercur şi zinc [30]; în aceste condiţii, acidul formic se descompune la bioxid de carbon şi hidrogen, iar formiatul de calciu trece în carbonat.

Deionizarea lichidului de reacţie prin electrodializă [31] prezintă avantajul că se recuperează acidul formic şi hidroxidul de sodiu.

Alte produse secundare organice (compuşii polihidroxilici şi acetali), care măresc indicele de culoare al produsului finit, se distrug prin tratarea amestecului de reacţie cu apă oxigenată [32] sau cu ozon [33], înainte de concentrare.

S-a propus [34] trecerea soluţiei peste o răşină schimbătoare de ioni puternic acidă, care reduce *bis*-(pentaeritrită)-monoformalul insolubil la monoformal solubil şi în acelaşi timp îndepărtează şi cationii. Distrugerea răşinilor se poate realiza şi prin fierberea soluţiilor în prezenţă de acid mineral (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) şi filtrarea precipitatului solid pe cărbune [35].

Într-o altă metodă de lucru se supune soluţia de pentaeritrită brută unei uscări prin atomizare, se extrag substanţele solide cu alcool *terţ*-butilic, se filtrează şi se evaporă soluţia la sec, obţinînd pentaeritrită pură [36], sau se evaporă soluţia la sec, se extrag substanţele solide cu etilen-glicol şi, după filtrarea formiatului de calciu, se concentrează soluţia în vid şi se separă pentaeritrita prin cristalizare [37].

Scanned with OKEN Scanner

După distrugerea formaldehidei la *p*H 9—9,5 se acidulează soluţia (*p*H-ul poate coborî pînă la 3,0—4,0) şi se combină cu apele de spălare. Această soluţie conţine în medie 7% pentaeritrită. După concentrare în vid (500—600 mm Hg) pînă la 1/4 din volumul iniţial, se răceşte lent la 10°C. Pentaeritrita cristalizată se filtrează şi se spală cu apă cu gheaţă. Filtratul se supune unei a doua concentrări pînă la 1/2 din volumul său, obţinîndu-se o a doua şarjă de cristale de pentaeritrită. Randamentul global în această fază este de 70—75%. Dacă produsele secundare nu sînt în cantitate prea mare, se mai poate repeta încă o dată operaţia de concentrare-cristalizare.

Pentru recuperarea integrală a pentaeritritei din filtrat, se indică concentrarea ei, diluarea cu soluţie de formaldehidă, filtrarea soluţiei la sub 100°C şi apoi folosirea ei la o nouă sinteză. În aceste condiţii se obţine o mărire a randamentului cu 5—6% [38].

Pentru îmbunătăţirea calităţii produsului separat şi pentru mărirea randamentului se recomandă iradierea soluţiei apoase cu radiaţii ultraviolete sau X [39] sau prin adăugarea în soluţie înainte de cristalizare, a unui detergent neionic (de exemplu un produs de condensare a etilen-oxidului cu acizi graşi) [40], sau o N,N-dialchil-amidă alifatică (de exemplu dimetilformamidă) [41]. Se mai citează purificarea prin tratare cu sulfit, bisulfit sau metabisulfit alcalin, cărbune activ, pămînt decolorant şi pulbere de zinc [42].

Purificarea pentaeritritei se poate efectua prin cristalizare în atmosferă oxidantă, de exemplu apă conţinînd oxigen [43] sau prin trecere în dibenzal [44]. Pentru separarea dipentaeritritei de monopentaeritrită se descriu mai multe metode de cristalizare fracţionată [45, 46].

În tabela V.49, sînt prezentate specificaţiile de calitate ale pentaeritritei tehnice.

Tabela V.49

Specificaţiile de calitate pentru pentaeritrita tehnică

Specificaţia	Valoarea	
	maximă	minimă
Conţinutul în monopentaeritrită (metoda dibenzen), %	88,0	85,0
Conţinutul în hidroxil, %	47,0	46,0
Conţinutul în cenuşă (ca sulfat), %	0,2	
Umiditatea, %	0,5	
Culoarea APHA (soluţie 10% în apă)	50 Hazen	
Solubilitatea în apă (soluţie 10%)	clară 24 h la 25°C	

Pentaeritrita se ambalează în saci de hîrtie cu pereţi multipli, bine închişi; se depozitează în încăperi cu umiditate relativ mică şi constantă.

Pentaeritrita este combustibilă, nu este toxică şi nici corosivă.

Consumurile specifice pentru fabricarea pentaeritritei sînt:

formaldehidă 37%, t/t	2,9
acetaldehidă, t/t	0,34
alcalii 50%, t/t	0,95

Se obțin circa 0,54 t/t acizi (în special formic).

d. Constante fizice

Pentaeritrita este un produs cristalin, incolor, nehigroscopic și practic nevolatil.

Principalele sale constante fizice sînt date în tabela V.50. La 180—192°C, pentaeritrita suferă o modificare poliformă, cristalele trecînd din sistemul tetragonal în sistemul cubic.

Tabela V.50

Constantele fizice ale pentaeritritei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	136,15
Temperatura de topire, °C	261—262
Temperatura de fierbere la 30 mm Hg, °C	276
Densitatea, g/m³	1,396
Presiunea de vapori, mm Hg	
la 106,4 °C	$2,12 \cdot 10^{-4}$
la 135,1 °C	$52,4 \cdot 10^{-4}$
Căldura de combustie, kcal/mol	
la volum constant	660,8
la presiune constantă	661,4 [47]
Căldura de formare, kcal/mol	226
Temperatura de inflamabilitate, °C	>450°C
Căldura de dizolvare în apă, kcal/mol	—5,28 [51]

Prin încălzire la presiune joasă, pentaeritrita sublimează. Este puțin solubilă în apă rece, mult mai solubilă în apă caldă. Solubilitatea sa în alcool și în cei mai mulți dizolvanți organici este mică. Dizolvanți mai buni sînt: *n*-butil-amina, etanol-amina, glicerina, acidul clorhidric, piridina, propilen-glicolul.

În literatura de specialitate mai sînt descrise spectrul în infraroșu [48, 49] și funcțiile termodinamice [61].

e. Metode de analiză

În produsul tehnic se dozează [2] conținutul în pantaeritrită, cum și principalele impurități: polipentaeritrita, alți produși organici, săruri anorganice, apa; de asemenea se mai determină aciditatea, solubilitatea în apă, culoarea, starea fizică.

Scanned with OKEN Scanner

Dozarea conţinutului în pentaeritrită se efectuează prin formarea acetatului de dibenziliden [52—54], compus cristalin, relativ insolubil într-o soluţie apoasă diluată de metanol conţinînd acid clorhidric şi benzaldehidă.

Dozarea pentaeritritei se poate efectua şi prin oxidare cu sulfit de ceriu [55].

Indicele de hidroxil se determină prin acetilare cu un exces de anhidridă acetică în piridină conţinînd circa 0,3% apă şi titrarea excesului de anhidridă cu soluţie de hidroxid de sodiu.

Indicele de hidroxil constituie un control al reactivităţii pentaeritritei. S-a demonstrat [56] că mici cantităţi de di- şi tripentaeritrită nu modifică sensibil indicele de hidroxid şi că deci produsul tehnic poate fi utilizat cu rezultate bune, în locul pentaeritritei pure, pentru prepararea de polimeri alchidici.

O metodă mai nouă [57] permite separarea acetaţilor mono-, di- şi tripentaeritritei prin cromatografie de gaze.

Prezenţa impurităţilor organice constituie un inconvenient deoarece ele au influenţă defavorabilă asupra calităţii şi coloraţiei răşinilor alchidice.

Calciul din pentaeritrită se poate determina colorimetric [58].

Aciditatea liberă se determină prin măsurarea *p*H-ului unei soluţii apoase 5% de pentaeritrită. Prezenţa ei este de nedorit [59], deoarece reduce eficacitatea catalizatorilor alcalini folosiţi în reacţiile de condensare, iar o mărire a cantităţii de catalizatori poate duce la formarea unor răşini colorate.

Metoda cea mai bună pentru aprecierea culorii pentaeritritei constă în prepararea, în condiţii standard, a unei probe de polimer alchidic şi aprecierea culorii acesteia.

Determinarea temperaturii de topire [60] poate da rezultate eronate din cauza umidităţii şi a dimensiunii particulelor. Prezenţa di- şi tripentaeritritei coboară temperatura de topire a pentaeritritei tehnice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Sherwood, P. W.* Petroleum Ref., **35**, nr. 11, 1956, p. 171; Chem. Eng. News., 5 nov. 1962 p. 34.
2. *Brochard, G.* Rev. Prod. Chim., **61**, 1958, p. 542; **62**, 1959, p. 7.
3. Brev. amer. 2 170 624/1939.
4. Brev. amer. 2 486 774/1949.
5. Brev. amer. 2 612 525/1952.
6. *Paltin, E., Teodoru, E.* Rev. chimie, **15**, 1964, p. 546.
7. Brev. amer. 2 401 749/1946.
8. Brev. amer. 2 372 602/1945.
9. Brev. amer. 2 562 102 /1951.
10. Brev. englez 742 159/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 16837 *f*.
11. Brev. englez 757 564/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 9678 *b*.
12. Can. Chem. Proc., **36**, 1952, p. 66.
13. *Peters, M. S., Quinn, J. A.* Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 1710.
14. *Peters, M. S., Cupit, C. R.* Chem. Eng. Sci., **10**, 1959, p. 57.
15. Brev. amer. 2 329 514/1943.
16. *Issoire, Y.* Mém. Poudres, **30**, 1948, p. 77.

Scanned with OKEN Scanner

17. *Lambert, P., Carpentier, R.* Compt. rend., **31**, congr. intern. chim. Liège, 1958; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 3188.
18. Brev. belgian 565 088/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 7994 *d*.
19. Brev. amer. 2 400 724/1946.
20. *Dima, M., Diaconescu, Eleonora., Scondac, I., Popescu Valeriu.* Bul. Inst. Polit. Iaşi, **9**, nr. 13, fasc. 3—4 1963, p. 115.
21. Brev. amer. 2 818 442/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 7347 *h*.
22. Brev. amer. 2 612 526/1952.
23. Brev. franc. 1 173 735/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 3356 *i*.
24. Brev. amer. 2 407 920/1946.
25. Brev. germ. 12 267/1956; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 7018 *i*.
26. Brev. amer. 2 532 253/1950.
27. Brev. amer. 2 629 746/1953.
28. Brev. amer. 2 782 918/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 9677 *h*.
29. Brev. amer. 2 846 476/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 226 *a*.
30. Brev. germ. 930 204/1955; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 16209 *g*.
31. Brev. amer. 2 865 822/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 7994 *b*.
32. Brev. amer. 2 532 252/1950.
33. Brev. germ. 1 112 058/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 3356 *g*.
34. Brev. englez 799 182/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 4140 *i*.
35. Brev. franc. 1 189 698/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 20880 *e*.
36. Brev. amer. 2533737/1950.
37. Brev. germ. 857 803/1952; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 6397 *a*.
38. Brev. amer. 2 780 655/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8780 *h*.
39. Brev. germ. 922 771/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 12101 *i*.
40. Brev. amer. 2 719 867/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 9443 *d*.
41. Brev. franc. 1 255 983/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 14081 *i*.
42. Brev. amer. 2 806 069/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2353 *g*.
43. Brev. franc. 988 856/1951; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 7505 *a*.
44. *Simeček, J.* Chem. Listy, **47**, 1953, p. 1673.
45. Brev. amer. 2 978 514/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 18 598 *d*.
46. Brev. englez 772 574/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 14 792 *b*; Brev. amer. 2820066/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 3854 *i*.
47. *Médard, L., Thomas, M.* Mém. Poudres, **36**, 1954, p. 97; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 3763 *c*
48. *Konkin, A. A., Şigorin, D. N. Novikova, L. I.* J. Fiz. Him., **32**, 1958, p. 894.
49. *Rouir, E. V., Dietz, H. G.* Compt. rend. 27e congr. intern. Chim Ind. Bruxelles, **3**, 1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 11885 *e*.
50. *Schinod, R., Cruickshank, D. W. J., Cox, E. G.* Acta Criystal, **11**, 1958, p. 389.
51. *Bright, N. F. H., Carson, T.* Canad J. Technol., **31**, 1953, p. 221.
52. *Kraft, M. I.* J. Chem. Inst. (Moscova), **8**, 1931, p. 507.
53. *Mleziva, J.* Chem. Listy, **48**, 1954, p. 1418.
54. *Sporek, K., Williams, A. F.* Analyst, **80**, 1955, p. 29.
55. *Guilbault, G. G., Mc Curdy Jr., W. H.* Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 580.
56. *Chatfield, H.W.* Paint Oil Col. J., **128**, 1955, p. 824.
57. *Wiersma, D. S., Hoyle, R. E., Rempis, H.* Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 1533.
58. *Bogatirev, P. M.* Lakokras. Mater. 1961, p. 66.
59. *Gourbley, S., Dunlop, W.* J. Oil. Col. Chem. Assoc., **40**, 1957, p. 247.
60. *Wyler, J. A.* Off. Digest., **257**, 1946, p. 260.
61. *Westrum, Jr., E. F.* Pure Appl. Chem., **2**, 1961, p. 241.

5. BISFENOLUL A

a. Generalităţi

Bisfenolul A [dihidroxi-difenil-propan, difenilol-propan, 4,4′-izopropiliden-difenol, 2,2-*bis*-(4,4-hidroxi-fenil)-propan] numit şi *dian* este cel mai cunoscut dintre dihidroxi-difenil-alcani. Mai puţin utilizaţi sînt: bisfenol C

(4,4′-izopropiliden-di-*o*-cresol), bisfenol G [4,4′-izopropiliden-*bis*-(2-izopropil-fenol)] etc.

Cea mai mare parte din cantitatea de bisfenol A se utilizează pentru producerea de polimeri epoxi şi policarbonaţi cum şi pentru unele fenoplaste. Cantităţi mai mici se utilizează pentru a produce antioxidanţi pentru cauciuc, stabilizatori pentru polietilenă, alcooli oxo etc., plastifianţi pentru cauciuc.

Recent (1962) a apărut o nouă clasă de polimeri *fenoxi*, obţinuţi prin policondensarea bisfenolului A cu epiclorhidrina. Aceşti polimeri au o structură liniară şi se caracterizează prin proprietăţi mecanice şi chimice deosebit de bune.

Producţia de bisfenol A a cunoscut o continuă dezvoltare (în S.U.A.) [1] ilustrată de următoarele cifre:

1956	9 740
1962	28 100
1963	34 000
1968	77 000 (estimat)

Distribuţia utilizărilor sale în S.U.A. este arătată în tabela V.51.

Tabela V.51

Distribuţia utilizărilor bisfenolului A în S.U.A., în t

Utilizările	1962	1963	1968*
Polimeri epoxi	24 900	28 100	47 600
Policarbonaţi	1 600	3 200	20 400
Diverse	1 600	2 700	9 000
Total	28 100	34 000	77 000

*) Estimat.

Fabricarea bisfenolului A se bazează pe fenol şi acetonă, ambii produşi de mare tonaj ale industriei petrochimice. În literatura de specialitate [2] sînt indicaţi dihidroxi-difenil-alcanii sintetizaţi pînă în prezent cu utilizările lor potenţiale, cum şi alţi dihidroxi-derivaţi aromatici potriviţi pentru fabricarea unor policarbonaţi.

b. Posibilităţi de obţinere

1) **Sinteza din fenol şi acetonă.** Principala reacţie de obţinere a dihidroxi-fenil-alcanilor o constituie condensarea unui fenol cu un compus carbonilic, în cazul bisfenolului A, a fenolului cu acetona, eventual în prezenţă de catalizatori:

$$HO{-}C_6H_5 + CH_3{-}CO{-}CH_3 + C_6H_5{-}OH \longrightarrow HO{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}C_6H_4{-}OH \qquad (1)$$

Se lucrează de obicei cu exces de fenol, raportul molar fenol: acetonă variind între 1 : 1 şi 12 : 1. Ca agent de condensare se utilizează un acid tare, ca de exemplu: acid sulfuric ca atare [3, 4] sau diluat cu acid acetic [5, 6], acid clorhidric gazos [7, 8] sau cu adaos de $CaCl_2$ [9], acid polifosforic cu 80—85% P_2O_5 [10], acid benzen-sulfonic [11], schimbători de ioni ca polistiren sulfonat [12, 13], eventual esterificat cu 20% tioalcool [12] sau fosgen [14], bioxid de sulf [15], [16] etc. Drept catalizatori se recomandă compuşii sulfului bivalent: mercaptani [8, 14, 16], acid tioglicolic [3, 4], derivaţii mercaptoalcan-sulfonici [5, 6] etc.

Condiţiile de lucru sînt relativ blînde: temperatura sub 100°C, presiunea atmosferică; se obţin randamente mari de 80—90%, uneori chiar de 97%.

2) **Sinteza din hidroperoxid de cumen.** Se prepară bisfenol A prin condensarea fenolului cu hidroperoxid de cumen [17, 18], în prezenţă de acid clorhidric drept agent de condensare, uneori cu un mercaptan drept catalizator [19].

Se poate lucra după schema următoare [20]:

$$2C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OOH \longrightarrow HOC_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_4OH + CH_3COCH_3 + H_2O \qquad (2)$$

în care fenolul se formează chiar în cursul reacţiei.

Viteza acestui proces este însă foarte mică şi conversiile nu depăşesc 35% după 300 h de reacţie, din cauza formării unui exces mare de acetonă. Dacă aceasta se îndepărtează prin distilare pînă la obţinerea raportului steochiometric fenol: acetonă de 2 : 1, se poate obţine bisfenol A cu randament de 83%, după 24 h de reacţie.

Un alt mod de lucru constă în adăugarea de fenol suplimentar pentru obţinerea unui raport molar fenol: hidroperoxid de 2,5—4,5, ducînd la randamente cantitative. Descompunerea hidroperoxidului de cumen fiind exotermă, el se introduce în suspensia de fenol cu agentul de condensare (HCl) la 5—8°C, temperatura ridicîndu-se la 50°C. Se recomandă folosirea de dizolvanţi.

Perspectivele aplicării industriale ale acestui procedeu sînt reduse din cauza faptului că hidroperoxidul tehnic conţine impurităţi reactive, care dau produse secundare ce impurifică la rîndul lor bisfenolul A, astfel încît atît hidroperoxidul cît şi fenolul recirculat trebuie supuse unor purificări complicate.

3) **Sinteza din fenol şi diene sau derivaţi acetilenici.** S-a mai încercat prepararea bisfenolului A prin condensarea fenolului cu alena sau cu metil-acetilena în prezenţă de agenţi de condensare cu fluorură de bor, la 50—55°C. În cazul metil-acetilenei reacţia este [20—23]:

$$2C_6H_5OH + C_3H_4 \longrightarrow HOC_6H_4-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_4OH \qquad (3)$$

Tabela V.52

Condensarea fenolului cu metil-acetilenă

(raport molar $C_6H_5OH : C_3H_4$ de 5,5 : 1)

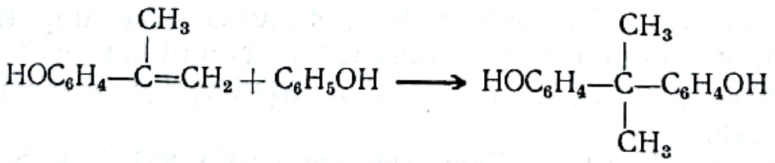
Catalizatorul		Temperatura °C	Randamentul în bisfenol A raportat la	
Formula	Cantitatea g		Metil-acetilenă introdusă %	Fenol reacţionat %
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	3	80—85	46,6	89,5
$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$	3	80—85	41,0	86,8
$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$	2	45—50	59,0	90,4
$2CH_3 \cdot COOH \cdot BF_3$	2	45—50	54,5	90,0

Randamente bune s-au obţinut folosind complecşi ai fluorurii de bor drept catalizatori. Condiţiile de lucru şi randamentele obţinute sînt prezentate în tabela V.52 [23].

Condiţiile optime de lucru indicate în literatura de specialitate [24] sînt: raportul molar fenol: metil-acetilenă 6 : 1, temperatura 45—70°C, saturarea completă a amestecului iniţial cu fluorura de bor în prezenţa sărurilor de mangan şi de fier.

Sinteza bisfenolului A din fenol şi metil-acetilenă sau alenă nu prezintă interes industrial, neexistînd încă procedee rentabile de obţinere sau de separare a celor două hidrocarburi.

4) **Sinteza din fenol şi *p*-izopropenil-fenol.** Condensarea fenolului cu *p*-izopropenil-fenol în prezenţa agenţilor acizi (HCl, H_3PO_4, BF_3 etc.) sau alcalini (fenoxizi, alcoxizi, carbonaţi etc.) duce la bisfenol A [25]:



$$HOC_6H_4-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + C_6H_5OH \longrightarrow HOC_6H_4-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-C_6H_4OH \qquad (4)$$

În prezenţa agenţilor acizi reacţia are loc cu viteză satisfăcătoare, chiar la temperatura camerei, pe cînd agenţii alcalini necesită temperaturi de circa 160°C, la care viteza de reacţie şi randamentele sînt însă mai mari. Reacţia necesită cantităţi minime de agenţi de condensare. Într-o variantă [26], *p*-izopropenil-fenolul se dimerizează întîi prin fierbere într-un dizolvant, dînd un amestec de 4-metil-2,4-*bis*- (4-hidroxi-fenil)-pentene-1 şi 2, care se topeşte cu fenol şi se saturează cu acid clorhidric.

5) **Sinteza din fenol şi olefine halogenate.** Se poate obţine bisfenol A din fenol şi olefine halogenate, (în special 2-clor-propilenă), cu catalizatori acizi (HCl, BF_3 etc.) [27, 28]:

$$2C_6H_5OH + 2CH_3CCl{=}CH_2 \longrightarrow HOC_6H_4{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}{-}C_6H_4OH + CH_3CCl_2{-}CH_3 \qquad (5)$$

În prezenţă de acid clorhidric şi etil-mercaptan, la raportul molar fenol : 2-clor-propilenă de 5 : 1 şi timp de reacţie de 6 h, se obţine o conversie de 30%.

În prezenţă de clorură de aluminiu sau de fluorură de bor se obţine un produs pur cu un randament de 96%.

6) **Sinteza din fenol şi acetat de izopropenil.** O altă posibilitate de obţinere a bisfenolului A constă în reacţia dintre fenol în exces şi acetat de izopropenil, în prezenţa catalizatorilor acizi, după schema [29—31]:

$$2C_6H_5OH + CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_2}{||}}{C}{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}{-}CH_3 \longrightarrow HOC_6H_4{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}{-}C_6H_4OH + CH_3COOH \qquad (6)$$

Temperatura este de 40—70°C, iar timpul de reacţie de 2—6 h.

7) **Sinteza din fenol şi *bis* (organo-mercapto)-alcani.** La condensarea fenolului cu *bis*-(organo-mercapto)-alcani, de exemplu cu 2,2-*bis*-(butil-tio)-propan:

$$2C_6H_5OH + C_4H_9{-}S{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}{-}S{-}C_4H_9 \longrightarrow HOC_6H_4{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}{-}C_6H_4OH + 2C_4H_9SH \qquad (7)$$

şi folosind drept agent de condensare acidul clorhidric, se obţin randamente în bisfenol A de 94% [32].

După cum s-a mai arătat singura cale practică de fabricare industrială a bisfenolului A este condensarea fenolului cu acetona în prezenţa unui agent de condensare acid şi, eventual, a unui catalizator, de obicei un compus al sulfului bivalent.

Agenţii de condensare folosiţi curent sînt acidul sulfuric şi acidul clorhidric, iar catalizatorii sînt mercaptani sau acidul tioglicolic.

Folosirea schimbătorilor de cationi puternic acizi drept agenţi de condensare prezintă numeroase avantaje, asigurînd în primul rînd puritatea produsului şi reducînd coroziunea şi pare să constituie tendinţa de dezvoltare a tehnologiei.

O cale potenţială de fabricare industrială o constituie sinteza directă din hidroperoxid de izopropil-benzen.

Metodă preparativă de laborator. Se încălzesc 1 mol acetonă şi 4 mol fenol cu 4 g HCl concentrat, 40 g $CaCl_2$ anhidră şi 3 ml acid β-mercapto-propionic la 110°C timp de 4 h. Culoarea trece de la galben la portocaliu. Excesul de fenol se îndepărtează prin distilare în vid, iar produsul rămas se recristalizează din tetraclor-etan sau toluen. Randamentul este de 55—86%.

c. Tehnologie

Mecanismul şi cinetica reacţiei. Reacţia de condensare a fenolului cu acetona în prezenţa agenţilor de condensare acizi decurge conform ecuaţiei globale (1).

Amestecul de fenol, acetonă şi agent de condensare, iniţial incolor, se colorează treptat în galben deschis, apoi în galben-portocaliu şi poate ajunge la roşu-brun, în funcţie de condiţiile de lucru, în urma formării de compuşi intermediari. Pe măsură ce culoarea se intensifică începe cristalizarea produsului şi se observă o creştere bruscă a temperaturii amestecului de reacţie.

Condensarea decurge cel mai bine la 40°C; peste această temperatură creşte viteza de reacţie, dar se intensifică şi reacţiile secundare.

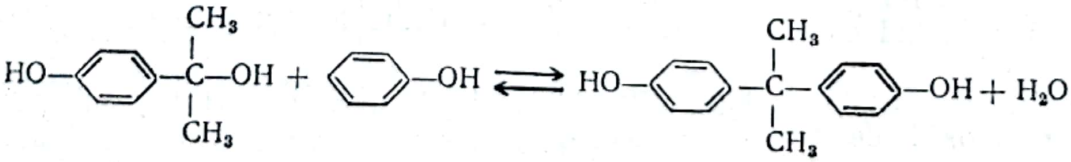
La raportul stoechiometric fenol: acetonă de 2 : 1, cantitatea de bisfenol A formată este mică. Pentru obţinerea unor randamente economice este necesar să se lucreze cu raporturi molare mai mari, valoarea optimă fiind determinată de condiţiile de lucru, în special de agentul de condensare folosit.

Mecanismul reacţiei de condensare a fenolului cu acetona a făcut obiectul a numeroase lucrări. Pe baza studiului descompunerii termice a derivaţilor 4,4′-dihidroxi-difenil-metanului s-a presupus că în prezenţa acizilor minerali se formează ca produs intermediar *p*-izopropenil-fenol [33], deoarece în prezenţa catalizatorilor acizi şi bazici, alchenil-fenolii adiţionează compuşi hidroxilici aromatici cu formarea derivaţilor hidroxi-diaril-metanului. Produsele secundare care apar în această reacţie sînt identice cu cele ce se formează la condensarea fenolilor cu cetonele [34].

Determinările cinetice [35,36] au arătat că reacţia este bimoleculară şi de ordinul întîi faţă de acetonă şi de ordinul doi faţă de fenol. Energia de activare este de 19 kcal/mol în intervalul 25—45°C cu sau fără catalizator. Constanta de viteză variază liniar cu concentraţia catalizatorului.

Caracterul bimolecular al reacţiei se menţine indiferent de absenţa sau prezenţa catalizatorului [35].

Pe baza rezultatelor obţinute s-a propus un mecanism descris în cele ce urmează. Întîi se condensează o moleculă de fenol cu una de acetonă compusul format reacţionînd cu o a doua moleculă de fenol dînd bisfenol A:



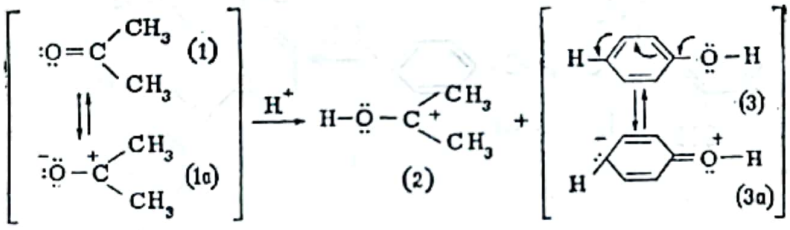
(8)

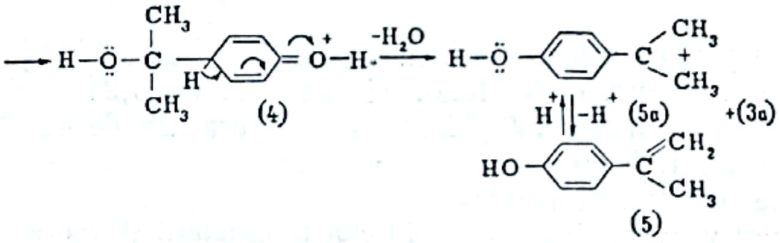
Echilibrul reacţiei este deplasat mult spre dreapta, astfel încît formarea bisfenolului continuă practic pînă la epuizarea uneia dintre componente, respectiv a acetonei.

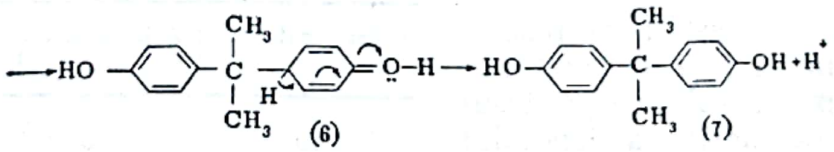
Rolul acidului în această succesiune de reacţii constă în protonarea, în prima fază, a grupei carbonilice a acetonei [37].

Se presupune că, culoarea amestecului de reacţie se datoreşte unor compuşi cu structură chinonică formaţi intermediar.

În literatura de specialitate [25] este propus şi un alt mecanism, conform căruia un proton se adiţionează la forma ionizată (1 *a*) a acetonei şi stabilizează structura de carbeniu (6). Forma chinonică a fenolului (3*a*) se adiţionează la ionul de carbeniu al acetonei din carbinolul protonat (4) care în mediu acid scindează imediat apa, trecînd în *p*-izopropenil-fenol protonat (5 *a*). Acest compus, care apare şi ca produs intermediar în reacţia izopropenil-fenolului cu fenolul, catalizată de acizi, adiţionează o nouă moleculă de fenol sub forma ei chinonică (3 *a*) şi dă un produs de adiţie (6), care scindează un proton trecînd în 2,2 — *bis* — (*p*-hidroxi-fenil) — propan (7). Culoarea galbenă-brună a amestecului de reacţie se datoreşte foarte probabil ionului de carbeniu.



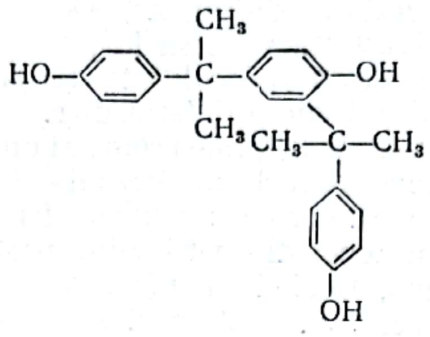




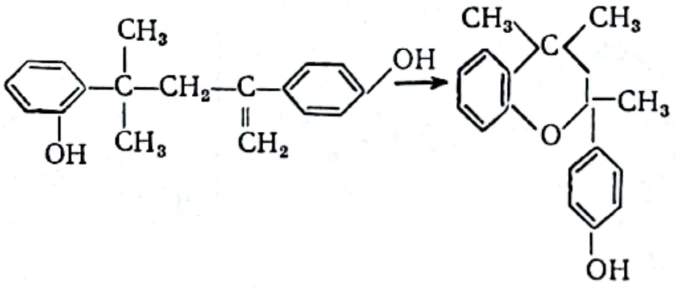
Dintre cele două trepte ale reacţiei, condensarea acetonei cu fenolul cu eliminare de apă şi adiţia *p*-izopropenil-fenolului protonat la fenol, determinantă de viteză, este treapta întîi. Adiţia decurge rapid cu efect termic important.

Acest mecanism explică formarea produselor secundare prin adiţia compusului *p*-izopropenil-fenol protonat (5 *a*) în poziţia *orto* a fenolului cu formare de 2 — (*o*-hidroxi-fenil)-sau de 2-(*p*-hidroxi-fenil)-propan şi prin adi-

ţia în poziţiile *orto* şi *para* ale fenolului ducînd la 2,4-*bis*-(*p*-hidroxi-cumil) — fenolul:



Izopropenil-fenolul poate da dimeri, din care prin închiderea intramoleculară a ciclului formează derivaţi de croman:



(21)

Mecanismul propus a fost confirmat şi de alte lucrări [38]. Lucrîndu-se cu cantităţi stoechiometrice de fenol şi acetonă, cu 0,2% acid tioglicolic drept promotor, în mediu de H_2SO_4 72,5%, la temperatura de 40°C s-a găsit că în domeniul de conversii de 60—95%, conversia faţă de acetonă şi randamentul în bisfenol variază liniar cu timpul.

Se confirmă astfel că reacţia este de ordinul 1 faţă de acetonă; tot de aici mai rezultă că produsul intermediar de adiţie a fenolului la acetonă, probabil carbinolul, cu structura 2-(4-hidroxi-fenil)-propan-2-ol, trebuie să reacţioneze foarte repede cu a doua moleculă de fenol, fapt ce a fost constatat şi experimental făcînd să reacţioneze carbinolul, preparat prin sinteza Grignard, cu fenol în mediu acid.

Tabela V.53

Efectul temperaturii şi concentraţiei acidului tioglicolic asupra vitezei de reacţie

Temperatura °C	Acid tioglicolic g/mol acetonă	Viteza de reacţie h^{-1}
50	3	$13 \cdot 10^{-1}$
50	2	$9{,}0 \cdot 10^{-1}$
50	fără	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$
40	3	$6{,}0 \cdot 10^{-1}$
40	2	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$
40	1	$2{,}4 \cdot 10^{-1}$
30	3	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$

Pentru viteza de reacţie s-a dedus expresia:

$$r = k\,[A]\,[F]\,\{C_0 + C_T\,[T]\},$$

unde [A], [F] şi [T] sînt concentraţiile acetonei, fenolului şi acidului tioglicolic, iar k, C_0 şi C_T sînt constante. Cînd concentraţia fenolului este constantă, cum este în cazul conversiilor în domeniul 60—90%, expresia devine:

$$r = k\,[A]\,\{C_0 + C_T\,[T]\},$$

deci corespunde reacţiei de ordinul 1 faţă de acetonă.

Efectul concentraţiei acidului tioglicolic şi a temperaturii asupra vitezei de reacţie este prezentat în tabela V.53, pentru constanta de viteză rezultînd expresiile:

$$k_{50} = 1{,}5 \cdot 10^{-1} + 3{,}6 \cdot 10^{-1}\,[T]$$

$$k_{40} = 7{,}2 \cdot 10^{-2} + 1{,}8 \cdot 10^{-1}[T]$$

Energia de activare este de 15 kcal/mol.

Măsurarea concentraţiilor de echilibru dintre bisfenol A şi izomerul lui 2,4′ la diferite temperaturi a arătat că reacţia este reversibilă. S-a stabilit, de asemenea, că izomerul orto se formează primul şi în cantităţi considerabile; faptul că în produsul final predomină izomerul para se explică prin stabilitatea sa mai mare.

Parametrii principali ai reacţiei de condensare ai fenolului cu acetona în prezenţa agenţilor de condensare acizi sînt:

— raportul molar fenol : acetonă;

— agentul de condensare şi cantitatea folosită;

— catalizatorul şi concentraţia acestuia;

— temperatura de reacţie;

— timpul de reacţie.

La raportul stoechiometric 2 : 1, randamentele sînt mici. Pentru obţinerea unor randamente economice este necesar să se lucreze cu raporturi molare mai mari, care prezintă şi avantajul că influenţează favorabil puritatea produsului. În tabela V.54, se prezintă variaţia randamentului şi a purităţii produsului în funcţie de raportul molar fenol : acetonă. Excesul de fenol este favorabil, raportul optim fiind aproximativ de 4 : 1 [39].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V.54

Randamentul şi puritatea produsului în funcţie de raportul molar fenol : acetonă

Raportul molar fenol : acetonă	Temperatura de topire °C	Stabilitatea termică °C	Cromatografia pe hîrtie nr. de pete	Culoarea	Randamentul %
1 : 1	154	14—15	5	brună	63,6
1,3 : 1	154,5	15—16	6	slab roză	67,5
1,6 : 1	154	19	3	galbenă	65,7
2 : 1	154	16	3	albă-cenuşie	63,5
2,5 : 1	155	20	3	albă	77,2
3 : 1	—	—	—	albă	90,0
4 : 1	—	—	—	albă	95,0

Valoarea raportului molar optim depinde şi de natura agentului de condensare folosit. În cazul acidului sulfuric, raportul optim este de 1,5 : 1,85, pe cînd în cazul acidului clorhidric este de 4 : 1 pentru procedeul discontinuu, şi de 10 : 1 pînă la 20 : 1 în procedeul continuu. Raporturi mari sînt necesare, de asemenea, la folosirea schimbătorilor de cationi drept agenţi de condensare. Influenţa raportului fenol : acetonă asupra conversiei acetonei la 75°C în acest caz [20] este următoarea :

6,1 : 1	28,8%
12,1 : 1	42,2%

Un exces de fenol ridică probleme de recuperare.

Se poate lucra avantajos în procedeul continuu, în mai multe reactoare în serie cu raporturi fenol : acetonă mari, care duc la randamente mari şi la obţinerea unui produs pur. În acest caz, în fiecare reactor se încarcă numai o parte din acetonă, astfel încît la un raport total fenol : acetonă de 1 : 4, raportul iniţial în fiecare reactor este de 18—20 : 1 [40].

Ca agent de condensare se pot folosi diferite substanţe acide, dar se preferă acizii minerali tari cu constantă de disociere mai mare de 10^{-3}, de exemplu acid sulfuric şi mai ales acid clorhidric.

Acidul sulfuric se foloseşte în cantităţi mari, reprezentînd cel puţin jumătate din cantitatea de fenol introdusă în reacţie [41] şi putînd merge pînă la peste 3,5 ori [42, 43]. Se lucrează cu acid de 65—75% ; la concentraţii mai mari se formează produse de sulfonare.

În cazul acidului clorhidric, cantitatea optimă este cea corespunzătoare raportului molar acid clorhidric : acetonă de 1 : 2 [44—47].

Debitul de acid clorhidric gazos influenţează, de asemenea, reacţia, în special viteza de cristalizare a bisfenolului A. Debitul optim este de 10—13 l HCl/mol acetonă ceea ce corespunde la raportul molar menţionat.

Schimbătorii de ioni se iau într-o astfel de cantitate încît, la un mol acetonă să corespundă, un echivalent de hidrogen [48].

Prezența unor compuși ionizabili ai sulfului bivalent (de exemplu hidrogenul sulfurat, mercaptani, tioacizi și săruri care pot forma hidrogen sulfurat în prezența unui acid tare, sub formă de sulfură de sodiu etc.) scurtează mult timpul de reacție (fig. V.31) [35]. Viteza de reacție în prezență de 0,3% catalizator este de cinci ori mai mare decît viteza reacției necatalizate, iar la 0,6% creșterea este de șase ori. Adaosul de 0,3% catalizator este aproape de cantitatea limită și mărirea lui mai departe influențează numai puțin rezultatul.

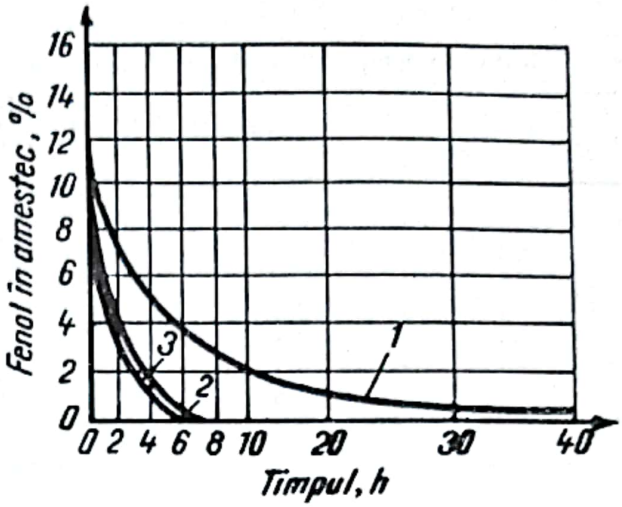


Fig. V.31. Variația vitezei de reacție în funcție de timp și de catalizator:
1 — fără catalizator; *2* — cu catalizator; *3* — cu cantitate dublă de catalizator.

Folosirea catalizatorilor permite coborîrea temperaturii de reacție, la 30°C.

Cel mai activ catalizator este metil-mercaptanul, care în prezență de acid clorhidric face posibilă realizarea unui proces continuu, prin reducerea timpului de reacție; este eficace în concentrații mici, nu provoacă formarea de produși secundari și fiind volatil, poate fi îndepărtat complet din produsul de reacție. Cantitatea necesară este de 0,03—0,2 mol sulf sau 0,01—0,5 mol catalizator la 1 mol acetonă [44, 49, 50].

La o temperatură de reacție de peste 80°C se obțin produse macromoleculare. Rezultate mai bune sub aspectul randamentului și purității produsului se obțin la temperaturi joase (20—40°C), totuși pentru a reduce la minimum timpul de reacție se lucrează la 50—70°C. Procedeele în mai multe trepte permit operarea la temperaturi care cresc gradat, de exemplu 50°C în primul reactor și 62°C în al doilea [40, 47]. Temperatura înaltă favorizează reacțiile secundare și deci colorarea și impurificarea produsului cu impurități noi care micșorează stabilitatea termică. Influența temperaturii asupra randamentului și purității produsului este prezentată în tabela V.55 [39].

Influența timpului de reacție asupra randamentului și purității produsului este prezentată în tabela V.56 [39].

Influența timpului de reacție asupra conversiei raportată la acetonă în cazul lucrului cu schimbători de ioni, la raportul molar fenol : acetonă de 10 : 1 și temperatura 75°C este dată în tabela V.57 [20].

Reacția dintre fenol și acetonă mai poate fi influențată și de alți factori, ca de exemplu de prezența apei în amestecul de reacție sau a dizolvanților.

Influența apei asupra conversiei în cazul folosirii schimbătorilor de ioni, în proces continuu, rezultă din tabela V.58 [20].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V.55

Influenţa temperaturii de reacţie asupra randamentului şi purităţii produsului

Temperatura °C	Randamentul %	Temperatura de topire °C	Stabilitatea termică (Lemmer)	Cromatograma nr. de pete	Culoarea
15	58,0	154,0	20—21	3	albă
20	71,6	153,0	21—22	3	aproape albă
25	77,0	153,0	20—21	3	aproape albă
30	82,0	152,0	19—20	3	aproape albă
35	82,8	152,5	19—20	3	aproape albă
40	86,2	152,0	20—21	5	gălbuie
45	87,5	153,5	17	5	gălbuie
50	90,5	155,0	17—18	5	gălbuie

Tabela V.56

Influenţa timpului de reacţie asupra randamentului şi purităţii produsului

Timpul h	Randamentul %	Temperatura de topire °C	Stabilitatea termică	Cromatograma nr. pete	Culoarea
1	36,8	155,5	20—21	3	albă
2	68	155,5	22	4	albă
3	73,6	154	22	4	albă
4	75	155—155,5	20—21	4	albă
5	74,3	152,5	23—24	4	uşor gălbuie
6	77,8	154	20—21	4	uşor gălbuie
7	78,5	154	21—22	4	uşor gălbuie
8	82	153	20—21	4	uşor gălbuie

Tabela V.57

Variaţia conversiei cu timpul de reacţie

Timpul de reacţie min	Conversia faţă de acetonă %
20,0	23,8
40,1	28,6
74,6	45,2
143,6	55,3

Tabela V.58

Influenţa apei asupra conversiei

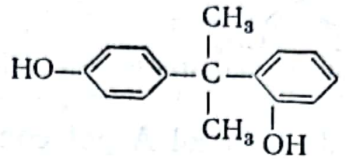
Apă în amestecul de reacţie %	Conversia faţă de acetonă %
0,19	23,8
1,7	14,7
3,0	0

În condiţii statice s-au obţinut randamente bune la un conţinut în apă de maximum 1,5%.

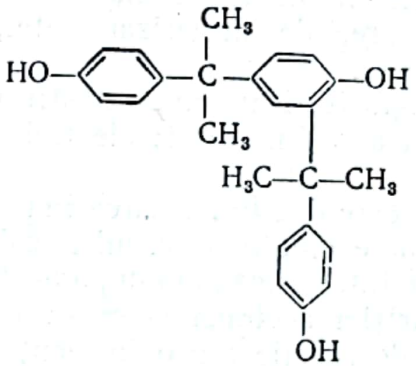
Pentru îmbunătăţirea randamentului şi a calităţii produsului s-a recomandat adăugarea de dizolvanţi inerţi, care micşorează viscozitatea amestecului de reacţie şi permit o agitare mai bună. Dizolvanţii trebuie să aibă o

volatilitate moderată şi o temperatură de fierbere joasă, să dizolve fenolul, fără a dizolva bisfenolul şi să poată fi uşor îndepărtaţi la uscarea produsului. Se pot folosi hidrocarburi alifatice şi aromatice, ca de exemplu *n*-heptan, benzen, toluen, hidrocarburi clorurate (diclor-etan, clor-benzen, tetraclorură de carbon) etc. [44, 51].

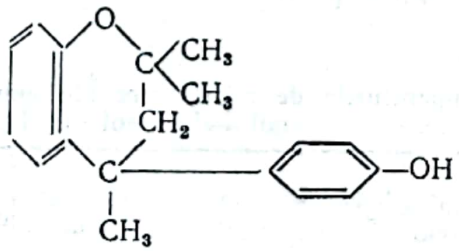
Din bisfenolul A tehnic, s-au izolat prin extracţii repetate cu clor-benzen la cald, pe lîngă alţi compuşi, trei compuşi cu caracter fenolic [54]:

I 

2,4′-dihidroxi-difenil-propan (notat uneori cu *o,p*′-BPA) p. t. 109—110°C [52, 53].

II 

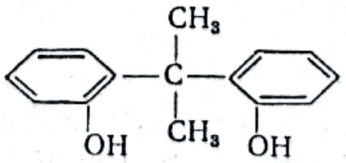
2,4-*bis*-(*p*-hidroxi-cumil)-fenol (BPX) (trimer) p.t. 180°C sau 191°C [25].

III 

2,2-dimetil-4-*p*-hidroxi-fenil-4-metil-croman (codimer)

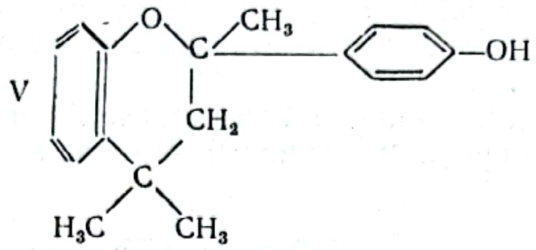
numit şi cromanul lui Dianin p.t. 158°C.

Se mai menţionează izomerul *orto* [25].

IV 

2,2′-dihidroxi-difenil-propan

şi un croman izomer [25, 27]:



4′-hidroxi-2-metil-4,4′-dimetil-flavan (croman II), p.t. 133°C.

Sorturile comerciale de bisfenol A pot conţine 3—5% izomer I, 2—4% trimer II şi o cantitate mică de codimer [52].

În afară de compuşii enumeraţi se mai formează răşini ca rezultat al reacţiilor de disproporţionare, de dimerizare etc., care se intensifică în special la temperaturi înalte.

Prezenţa acestor impurităţi în concentraţii mici nu deranjează dacă produsul se foloseşte pentru răşini epoxi; ele trebuie eliminate în cazul obţinerii policarbonaţilor.

Reacţiile secundare, care duc la formarea impurităţilor menţionate, apar după reacţia principală; de exemplu, în cazul folosirii acidului sulfuric drept agent de condensare, ele se intensifică abia după 5—8 h de la începerea reacţiei principale datorită dispariţiei acetonei şi creşterii excesului de fenol [39].

Scurtarea timpului de reacţie are o influenţă hotărîtoare asupra puritătii produsului.

Temperaturile de cristalizare ale amestecurilor fenol-bisfenol A sînt prezentate în tabela V.59 [55].

Tabela V.59

Temperaturile de cristalizare ale amestecurilor fenol — bisfenol A

Bisfenol A % greut.	Temperatura de cristalizare °C	Bisfenol A % greut.	Temperatura de cristalizare °C
0	40,4	50	94,5
3	39,1	55	96,4
5	38,7	60	101,0
7,5	44,1	65	111,0
10	52,5	72	122,2
20	70,3	80	134,0
29,5	80,0	100	157,0
40	88,5		

Din studiul sistemului [55] fenol—bisfenol rezultă că nu se poate obţine bisfenol A pur prin cristalizarea produsului brut de reacţie, deoarece totdeauna se ajunge la un compus intermolecular.

Condițiile de lucru pentru condensarea fenolului cu acetona sînt date în tabela V.60.

1) **Procedeul cu acid sulfuric.** În acest procedeu, în amestecul de fenol, acetonă și catalizator se introduce sub agitare acid sulfuric de concentrație corespunzătoare, menținînd temperatura sub 40°C, reacția fiind exotermă. După un anumit timp începe cristalizarea produsului; pentru a ușura precipitarea se poate adăuga un dizolvant, de exemplu toluen. Cristalele se separă prin filtrare, se spală cu apă pînă la reacție neutră și se usucă. Se obține un produs colorat slab în roz, cu temperatura de topire de 152—154°C. Acidul rezidual se neutralizează.

Într-o variantă continuă [56], amestecul de fenol-acetonă, la raportul molar 2,12 : 1,15, cu 0,25% etil-mercaptan drept catalizator, se introduce continuu, cu viteza de 157 cm^3/min, într-un prim reactor în formă de cuvă, menținut la 20—35°C prin răcire. În paralel se introduce în reactor și acid sulfuric de 77,5% concentrație, cu viteza de 318 cm^3/min.

Din primul reactor, amestecul de reacție trece într-un al doilea reactor asemănător, menținut la 35—40°C. La un timp mediu de staționare de 4 h, în ambele reactoare, s-au obținut conversii de 98,8% și randamente de 94,6%, produsul avînd temperatura de topire de 148—150°C.

2) **Procedee cu acid clorhidric drept agent de condensare.** *Procedee discontinue cu soluție de acid clorhidric.* Se descrie [44] următorul mod de lucru: la un amestec de fenol și acetonă în raportul molar 4:1, aflat într-un reactor închis prevăzut cu agitator, se adaugă clorură de calciu anhidră și după răcire la temperatura camerei se introduc, sub agitare, acid clorhidric 37% și acid β-mercapto-propionic sau tioglicolic în cantități de 0,8%, respectiv 0,09% raportat la amestec. Are loc o ușoară ridicare a temperaturii și culoarea amestecului devine portocalie. După 30—40 min de agitare încep să se formeze cristale; după 1,5 h, amestecul nu mai poate fi agitat și temperatura crește la 40°C. Se lasă 30 min, apa și excesul de fenol se îndepărtează prin distilare în vid, iar produsul topit se toarnă în apă, se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Se obține bisfenol A cu temperatura de topire de 150—155°C, cu randament practic cantitativ.

Procedee discontinue cu acid clorhidric gazos. În aceste procedee [45], amestecul de fenol și acetonă în raportul molar 4 : 1, cu adaos de acid tioglicolic, se saturează cu acid clorhidric gazos la temperatura de 20—40°C și se lasă să reacționeze în aceste condiții un timp de peste 3 h. Se obține o suspensie cu un conținut mare de solide care se dizolvă în benzen și se spală cu apă pentru îndepărtarea acidului; urmele de acid se neutralizează atent cu un hidroxid alcalino-pămîntos.

Purificarea finală se efectuează prin distilare în vid.

Randamente peste 99% se obțin într-o instalație semicontinuă formată din patru reactoare legate în serie, în care se introduce un amestec de fenol : acetonă în raportul molar 12 : 1 și 5% apă. Se trece apoi timp de 22 h acid clorhidric gazos pînă la saturație, menținînd temperatura la 25-30°C, după care produsul din ultimul reactor se distilă într-o primă coloană sub vid, unde se îndepărtează apa și acidul clorhidric apoi în a doua, unde se îndepărtează

Condensarea fenolului cu acetona

Agentul de condensare	Raportul molar[1]) fenol : acetonă : agent de condensare	Catalizatorul	
		Denumirea	Concentraţia %
H_2SO_4 85%	1,62 : 1 : 6,12	Acid tioglicolic	—
H_2SO_4 73,5+0,5%	2 : 1 : 4—6	Acid tioglicolic	—
H_2SO_4 65—75%	1,5–1,85 : 1 : 4–7	—	—
H_2SO_4 72,5%	2,12 : 1,15	Etil-mercaptan	0,25
H_2SO_4 77,5%	4,2 : 2 : 4,1	Acid tioglicolic	—
H_2SO_4 66° Bé + acid acetic	2—8 : 1 : 2 : 2	Acid mercapto-alcansulfonic	0,1–5
H_2SO_4 95,8% + acid acetic	6 : 1 : 3 : 5	Acid mercapto-alcansulfonic	—
H_2SO_4 98%+HCl 38%	1,85 : 1 : 1,85 : 3,6	—	—
H_2SO_4 d = 1,67 g/cm³	1 : 0,6	—	—
HCl concentrat	2,5 : 1	—	—
HCl 37%	4 : 1 : 0,17	Acid tioglicolic sau β-mercapto-propionic	—
HCl concentrat	3,5 : 1	—	—
HCl 37,5%	3 : 1—4 : 1	Iradiere cu radiaţii β sau ultraviolete	—
HCl 37%	4 : 1 : 8,7	—	—
HCl concentrat	2—2,5 : 1	—	—
HCl—$CaCl_2$	4 : 1 : 5 : 1	—	—
HCl gazos	1 : 1 : saturaţie	—	—
HCl (sau HBr) gazos	7,5 : 1	—	—
HCl gazos	3–3,7 : 1 : 0,1—0,5	Mercapto-acizi	—
HCl gazos	10 : 1	Metil-mercaptan	—
HCl gazos	5,8 : 1 : 0,41	Acid tioglicolic	—
HCl gazos	5 : 1	Metil-mercaptan +lauril-mercaptan 1 : 1	
HCl gazos	3:1:0,36	Acid mercapto-acetic 0,02 mol	—
HCl	5,5 : 1	Etil-mercaptan 0,02 mol	—
HCl gazos	12 : 1 : saturaţie	—	—
HCl 37%	3 : 1 : 1,62	H_2Se sau H_2Te	—
HCl gazos	Total 10 : 1 (20 : 1) (20 : 1)	Metil-mercaptan	—
HCl gazos	5,5 : 1	Metil-mercaptan 0,1—1,0%	—
	12—15 : 1	—	—
HCl gazos	3 : 1		

Tabela V.60

— condiţii de lucru

Temperatura °C	Timpul h	Conversia %	Randamentul %	Bibliografia	Observaţii
39—40	10	—	84-93	[3]	Un adaos de 15-20% etanol faţă de fenol măreşte randamentul
40± 2	4	—	97,3	[4]	Concentraţia H_2SO_4 se menţine constantă
50—60	—	—	—	[43]	Reacţie în două trepte
I 20—35	4	98,8	—	[56]	
II 35—40					
35	7	—	93	[118]	Se adaugă un dizolvant la reacţie, de exemplu toluen sau xilen
0—5	—	—	85	[5]	
15—18	2	—	mare	[6]	
50			—	[41]	
	—	—	—	[42]	
50	—	—		[119]	Sinteza după Dianin (1891)
—	48—72	—	92	[44]	Se adaugă $CaCl_2$ anhidră drept agent deshidratant
20—40	2	—	80	[120]	Se introduce continuu HCl uscat drept agent de deshidratare şi SO_2 pentru a împiedica reacţiile secundare
40	4	—	85		
			—	[121]	Reacţie în două trepte
25	46	—		[122]	
55	14				
70	4	—	—	[15]	Pentru separarea unui bisfenol A pur, raportul bisfenol : fenol în soluţie se menţine 2 : 1
45—47	5	—	—	[9]	
20	48	—	20	[7]	
40	19	—		[123]	
20—40	3,5	—	90	[47]	Se poate folosi un dizolvant
75	0,25	—	90—97	[60]	Se poate lucra şi continuu
40—60	4	—	—	[55]	
	1				
—	—	—	—	[124]	
—	8	—	91	[125]	
22—52	0,5	—		[126]	
25—30	22	—	99,3	[57]	Se adaugă 5% apă pentru reactoare dispuse în serie
35—45	6—11	—	90	[127]	
50	0,25	80		[8]	Procedeu continuu în două trepte
62	0,5	90	90	[58]	
60	4	—	99	[128]	Procedeu continuu
80	—	—		[65]	Procedeu continuu

Agentul de condensare	Raportul molar[1]) fenol: acetonă: agent de condensare	Catalizatorul
		Denumirea
Acid polifosforic cu 80—85% P_2O_5	1 : 0,29 : 1	—
Acid benzen-sulfonic	4 : 1 : 1,5	—
Fosgen gazos	4 : 1 : 1	Mercaptan
HCl, H_2SO_4, SO_2, BF_3	2—2,5 : 1	—
BF_3	6 : 1 : 1,2	—
BF_3–CaF_2	2,5 : 1	—
BF_3– $CaCl_2$	6,5 : 1	—
BF_3	2–12 : 1,0—1,5	—
$CaCl_2$–HCl	4 : 1	Acid β-mercapto-propionic
NaOH	4 : 1 : 2,25	
Schimbător de cationi (copolimer-stiren-divinil-benzen-sulfonat)	6—12 : 1	
Schimbători de cationi esterificaţi 3–20% cu un tioalcool	10 : 1	

[1]) Cînd în literatura de specialitate informaţia nu este completă, se dă doar raportul

fenolul, obţinîndu-se bisfenol A cu o puritate de 97%. Restul de fenol se îndepărtează cu vapori de apă la 160-170°C. Produsul obţinut are temperatura de topire de 155,7°C [57].

Procedee continue cu acid clorhidric gazos. În procedeele discontinue se formează de obicei cantităţi considerabile de produse secundare, care impurifică produsul final şi fac necesară o purificare specială.

Procedeele moderne de fabricare sînt procedee continue, în care se lucrează cu raporturi molare iniţiale fenol : acetonă mari şi în condiţii în care reacţiile secundare sînt reduse la minimum, cu folosire de acid clorhidric gazos drept agent de condensare [58, 59]. După ce reacţia a avansat, excesul de fenol se reduce. Reacţia se efectuează în sistem continuu în mai multe trepte succesive. În prima treaptă se încarcă întreaga cantitate de fenol şi circa 50—75% din cantitatea totală de acetonă; restul de acetonă se introduce în cel puţin una din treptele următoare.

Menţinerea unui raport molar fenol : acetonă mare în toate treptele este o condiţie esenţială a reacţiei, fenolul servind în acelaşi timp şi ca dizolvant pentru bisfenolul A format.

Reacţia se conduce la o temperatură cît mai joasă posibil, la care încă nu se produce cristalizarea bisfenolului A. În prima treaptă, cînd raportul este mare, se menţine temperatura cea mai joasă (circa 40—45°C). În trep-

Tabela V. 60 (continuare)

Temperatura °C	Timpul h	Conversia %	Randamentul %	Bibliografie	Observaţii
40	24	—	80	[10]	
40	20	—	90	[11]	
50	12	—	84	[14]	
70	4	—	—	[15]	
40	0,5	—	80—85	[37]	
reflux	2,5	—	50—55	[129]	BF_3 se adaugă sub formă de complex cu acetonă
50	20	—	97	[130]	BF_3 se adaugă sub formă de complex BF_3 $(HCO_2H)_2$
0—60	—	—	—	[131]	Se poate lucra cu dizolvant
110	4	—	55—86	[132]	
reflux	16	—	47,5	[133]	
65—85			43—52	[13] [12]	Procedeu continuu
40—100	1	51		[48] [61]	Procedeu continuu sau discontinuu

molar fenol-acetonă.

tele următoare, în care conţinutul în bisfenol A creşte, trebuie lucrat la temperaturi mai înalte (circa 65°C).

Condensarea se efectuează de preferinţă în mediu anhidru, folosind ca agent de condensare acid clorhidric gazos în cantitate de 3—6% raportat la cantitatea teoretică de bisfenol A care trebuie să se formeze.

Pentru accelerarea reacţiei se folosesc catalizatori, de preferinţă mercaptani, în special metil-mercaptan, în cantităţi de 0,01—1,0%. Metil-mercaptanul se poate introduce în reactor direct sau dizolvat în acetonă.

Schema unei instalaţii de fabricare a bisfenolului A prin procedeul menţionat este reprezentată în fig. V. 32 [50].

Fenolul şi acetona, preîncălzite în prealabil în două schimbătoare de căldură, se introduc cu ajutorul unor pompe într-un vas de amestecare, în care se introduce şi metil-mercaptanul. De aici, amestecul trece într-un sistem de două reactoare în serie prevăzute cu agitatoare. Acidul clorhidric se introduce în amestec înainte de intrarea în primul reactor, în care se introduce întreaga cantitate de fenol şi jumătate din cantitatea de acetonă, astfel încît la raport molar total fenol : acetonă de 10 : 1, raportul molar fenol : acetonă în primul reactor este de 20:1. Acidul clorhidric şi metil mercaptanul se introduc în cantităţi de 6%, respectiv 1% raportat la randamentul teoretic total în bisfenol A. Temperatura în primul reactor este de 50°C.

Scanned with OKEN Scanner

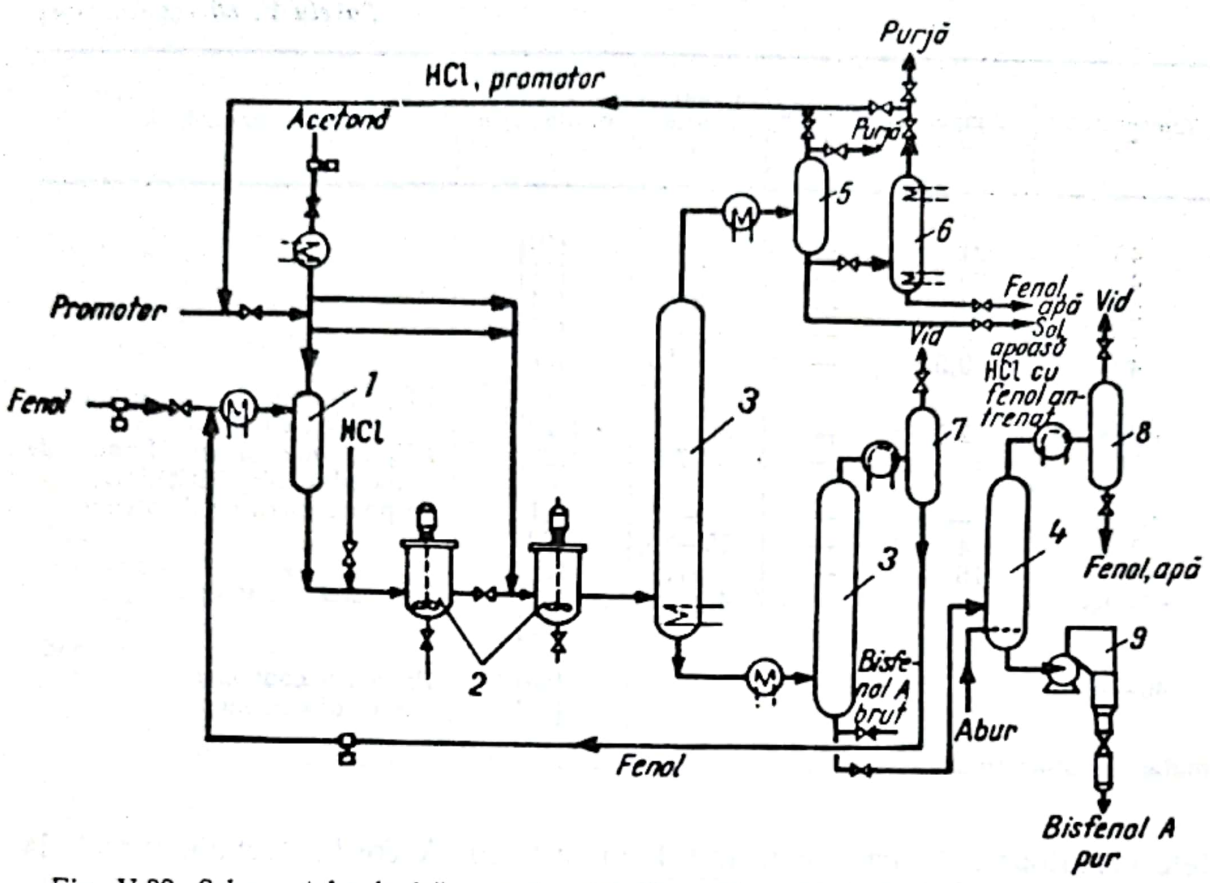


Fig. V.32. Schema tehnologică a unei instalaţii continue de obţinere a bisfenolului A: *1* — vas de amestecare; *2* — reactoare; *3* — coloane de fracţionare; *4* — coloană de desorbţie; *5* — vas colector; *6* — coloană de fracţionare; *7* — vas pentru colectarea fenolului; *8* — vas de colectare fenol, apă; *8* — granulator.

Din primul reactor, amestecul de reacţie trece continuu în reactorul al doilea, în care se introduce şi restul de acetonă. Temperatura în acest reactor se menţine la 62°C. Timpul de staţionare în primul reactor este de aproximativ 15 min şi în al doilea de aproximativ 30 min. În aceste condiţii, în primul reactor se obţine o conversie de minimum 80% iar în al doilea de minimum 90%.

Amestecul de reacţie format din bisfenol A, fenol în exces, acid clorhidric şi metil-mercaptan, se conduce într-o primă coloană de fracţionare, unde se separă un produs de vîrf (metil-mercaptan, acid clorhidric, vapori de apă şi o cantitate mică de fenol antrenat) şi un reziduu format din fenol, bisfenol A şi produse secundare.

Produsul de vîrf este condensat şi trimis într-o a doua coloană de fracţionare, în care se separă metil-mercaptanul şi acidul clorhidric care se readuc în proces şi o fracţiune fluidă formată din fenol şi apă, care se readuce la fracţionare.

Amestecul de bisfenol A şi fenol separat în prima coloană se fracţionează într-o coloană specială. Fenolul se readuce în reacţie, iar bisfenolul A

este trimis într-o coloană de antrenare, unde urmele de fenol pe care le mai conţine se îndepărtează cu vapori de apă. Se obţine un produs cu temperatura de topire de 153,8°C şi un conţinut de circa 3,6% substanţe solubile în hidrocarburi parafinice.

Randamentul este de aproximativ 96%.

Dacă reacţia se conduce într-o singură treaptă, atunci la un raport molar fenol: acetonă 10, temperatură 65°C şi timp de reacţie 30 min, randamentul este de circa 87% şi produsul conţine circa 5,1% impurităţi.

În locul reactoarelor tip autoclavă se poate folosi un reactor tip coloană, în care acidul clorhidric se introduce în contracurent cu reactanţii lichizi. În reactor se menţine o suprapresiune de circa 0,14 at şi o temperatură de 80°C. Timpul de staţionare este de 10—15 min. Acidul clorhidric şi mercaptanul se elimină la partea superioară a reactorului şi se recirculă, iar amestecul lichid de fenol cu bisfenol A se elimină pe la partea inferioară şi se prelucrează prin metodele uzuale [60].

Procedeul descris se poate aplica pentru prepararea *bis*-(hidroxi-fenil)-alcanilor din orice fenol care are cel puţin un atom de hidrogen legat direct la carbonul din nucleu şi orice cetonă cu 3—14 atomi de carbon în moleculă.

3) **Procedee cu schimbători de cationi** [12, 13, 48, 61]. Procedeele de sinteză a bisfenolului A cu agenţi de condensare acizi dau un produs relativ impur, care poate fi folosit ca atare în industria polimerilor epoxidici, însă pentru policarbonaţi trebuie supus unor purificări suplimentare care le ridică costul.

Catalizatorii, compuşi organici ai sulfului, duc la o impurificare suplimentară cu compuşi de sulf.

Acidul prezent în produs trebuie îndepărtat prin spălare sau neutralizare, cu pierderi de produs şi impurificare cu săruri. Utilajele folosite trebuie confecţionate din materiale rezistente la coroziune.

Dezavantajele enumerate se înlătură folosind drept agenţi de condensare schimbători de cationi, puternic acizi, cu structură reticulară, insolubili în amestecul de reacţie la temperatura de lucru şi esterificaţi parţial cu un mercaptan. În contact cu aceşti schimbători, reacţia dintre fenol şi acetonă are loc cu viteză mare, reacţiile secundare sînt reduse la minimum şi purificarea produsului este mult simplificată.

Structura chimică a schimbătorilor nu este critică; se pot folosi schimbători fenol-formaldehidici sulfonaţi, stiren-divinil-benzenici sulfonaţi cu condiţia să aibă capacitatea de schimb de cel puţin 2 mval H_2/g. Efectul catalitic se măreşte prin esterificarea a 3—20% din grupele sulfonice cu un tioalcool cu 1—6 atomi de carbon, ca de exemplu metil-mercaptan, etil-mercaptan etc. Raportul între grupele mercapto şi grupele sulfonice în schimbătorul esterificat trebuie să fie cuprins între 1 : 10 şi 1 : 1 [62].

Schimbătorul esterificat nu trebuie să conţină mai mult de 2—3% apă, a cărei prezenţă în zona de reacţie influenţează sensibil viteza de reacţie şi randamentul. Rezultate bune se obţin atunci cînd conţinutul este sub 0,2%. O anhidrizare eficace se realizează prin încălzire cu un dizolvant, care formează un azeotrop cu apa, sau prin încălzire cu fenol anhidru.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru asigurarea vitezelor de reacţie şi conversiilor mari se lucrează cu raporturi molare fenol : acetonă cuprinse între 6 : 1 şi 12 : 1, de preferinţă 10 : 1.

Temperatura de reacţie trebuie să asigure menţinerea reactanţilor în fază lichidă.

În cazul unui proces discontinuu se poate lucra la temperaturi mai joase, pînă la 40°C, pe cînd în procese continue se lucrează la temperaturi de 70—95°C; la temperaturi sub 65°C se produce cristalizarea aductului de bisfenol A — fenol, care duce la înfundarea coloanei de reacţie.

Cantitatea de schimbător se ia astfel, încît la 1 mol acetonă să corespundă un echivalent de hidrogen.

Timpul de reacţie depinde de toţi ceilalţi parametri ai reacţiei (raportul molar fenol : acetonă, capacitatea de schimb, gradul de esterificare, temperatură, conversie dorită, conţinutul în apă al amestecului de reacţie). În procedeele discontinue el este de 0,5—5 h, iar în procedeele continue de 20—60 min, timp în care se obţine o conversie de 50% faţă de acetonă, ceea ce asigură obţinerea unui produs cu puritate mare şi cu randament de circa 99%.

În general se lucrează la presiune atmosferică sau la o presiune uşor mărită, pentru a asigura curgerea constantă a materialului în sistem într-un proces continuu; se poate lucra şi la presiune mai joasă decît cea atmosferică, cum şi în atmosferă de gaz inert.

Se afirmă că schimbătorul îşi păstrează activitatea timp practic nelimitat, fără regenerare; se poate însă dezactiva prin impurificare cu ioni străini, de exemplu cu metale alcaline.

Separarea schimbătorului din amestecul de reacţie se realizează prin filtrare sau prin centrifugare la o temperatură de peste 65°C. La răcirea filtratului pînă la o temperatură cuprinsă între 40 şi 65°C se depun cristale de bisfenol A sau de aduct cu fenol, care se separă printr-o nouă filtrare. Prin distilarea în vid a aductului se îndepărtează fenolul, care se recirculă; se obţine un produs cu o puritate de minimum 95%. Filtratul rămas după separarea aductului se distilă pentru recuperarea fenolului şi a cantităţilor mici de bisfenol pe care îl mai conţin. Tot aici se găsesc şi produsele secundare formate în reacţie.

Recircularea produselor secundare de reacţie a bisfenolilor izomeri, a trisfenolului şi a codimerului ridică eficacitatea procesului, ducînd la obţinerea unor randamente de peste 99%. La recirculare se stabileşte un echilibru între bisfenolul A şi produsele secundare, cantitatea acestora rămîne constantă şi reacţiile secundare nu se mai produc. Se pare că această observaţie este valabilă şi pentru alte procedee, de exemplu cu acid clorhidric gazos.

Schema unei instalaţii de fabricare continuă cu ajutorul schimbătorilor de ioni este reprezentată în fig. V. 33 [61].

Dintr-un amestec de fenol, acetonă şi produse secundare recirculate, cu raport molar total iniţial fenol : acetonă de 10 : 1 se obţine ca produs de bază bisfenolul A topit, foarte pur, care se descarcă într-un granulator, unde se solidifică şi se granulează.

Compoziţii tipice pentru acest proces la 70—75°C sînt date în tabela V. 61.

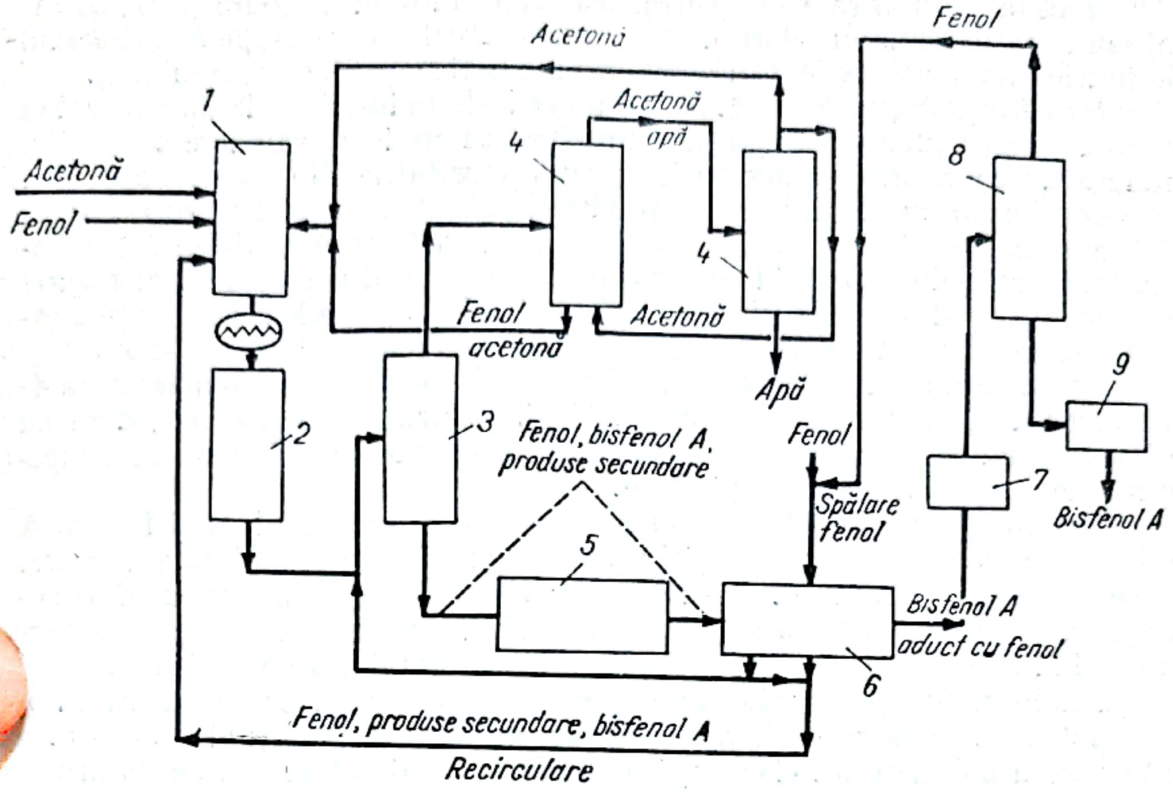


Fig. V.33. Schema unei instalaţii de obţinere a bisfenolului A cu schimbători de ioni:
1 — rezervor de alimentare; *2* — reactor; *3* — vas de concentrare; *4* — coloane de condensare; *5* — vas de cristalizare; *6* — vas de separare; *7* — autoclavă de topire; *8* — coloană de evaporare finală; *9* — granulator.

Tabela V.61

Compoziţiile tipice la sinteza cu schimbători de ioni

Compoziţia	Alimentarea %	După[1]) 1 h %	Concentratul %	Produsul centrifugat %	Produsul [2]) final %
Fenol	83,4	75,0	73,15	11,1	0,1—0,3
Acetonă	5,1	2,5	—	—	—
Apă	0,1	1,0	—	—	—
Bisfenol A	3,4	13,4	16,75	—	98,8—99,7
Produse secundare	8,0	8,1	10,12	0,6	0,2—0,9
Aduct	—	—	—	88,3	—

[1]) Conversia 51% faţă de acetonă.
[2]) Temperatura de topire 155°C.

Procedeul de sinteză prin condensare în prezenţa schimbătorilor de ioni se poate aplica şi pentru obţinerea altor dihidroxi-difenil-alcani.

Recuperarea fenolului. Deoarece se lucrează în majoritatea cazurilor cu exces de fenol, recuperarea sa se realizează prin antrenare cu vapori [6, 9, 10, 14], prin spălare cu apă [7, 11, 13] sau prin distilare directă [12].

Aciditatea minerală se neutralizează cu hidroxid de sodiu [6, 7, 9, 14, 63] sau în cazul acidului clorhidric se supune distilării azeotrope apa şi acidul clorhidric împreună cu o hidrocarbură aromatică sau cu heptan [64].

Purificarea bisfenolului A. Toate procedeele industriale de fabricare dau un produs mai mult sau mai puţin impurificat cu produse secundare de reacţie, produse de coroziune a aparaturii şi cu impurităţile din materiile prime.

Conţinutul în impurităţi al produsului brut variază cu procedeul de fabricare. Cel mai impur (pînă la 20% mol impurităţi) este bisfenolul A obţinut prin procedeul cu acid sulfuric [65]. În procedeele cu acid clorhidric se obţine un produs cu o puritate de 95—98%. Prin procedeul cu schimbători de ioni se obţine produsul cel mai pur, respectiv cu o puritate de 98—99% [61].

Metoda uzuală de apreciere a purităţii bisfenolului A este temperatura de topire; produsul pur se topeşte la 157,25°C. Pentru polimeri epoxi, dacă nu se impun condiţii de culoare, se poate folosi un produs mai impur, cu temperatura de topire de 140—150°C [53].

Conţinutul în impurităţi trebuie micşorat la minimum, dacă bisfenolul A se foloseşte pentru obţinerea policarbonaţilor cu masă moleculară mare. Izomerii 2,4′—şi 2,2′-dihidroxi-difenil-propan duc la formarea unui copolimer, care influenţează calităţile polimerului. De asemenea, grupele 2-hidroxi fiind foarte puţin reactive, acţionează drept întrerupători de lanţ şi împiedică formarea polimerilor cu masă moleculară mare. Compuşii trihidroxilici pot duce la ramificări, reticulări şi gelifieri, influenţînd capacitatea de turnare a polimerului. Compuşii monofuncţionali acţionează de asemenea drept întrerupător de lanţ.

Produsele superioare de condensare, substanţele colorate şi răşinile coboară temperatura de înmuiere, colorează materialul şi îl fac impropriu pentru anumite utilizări.

Absenţa practic totală a acestor impurităţi este o condiţie esenţială pentru ca bisfenolul A să poată fi folosit pentru policarbonaţi [53, 66].

În afară de impurităţile care se formează prin reacţii secundare, s-a mai constatat în produsele comerciale prezenţa sulfului organic şi a fierului în cantităţi de ordinul 0,01—0,3% S şi 0,0001—0,0009% Fe [67].

Sulful organic provine din catalizatorul folosit, iar fierul prin corodarea aparaturii.

Pentru purificarea bisfenolului A brut sînt descrise numeroase procedee:

— distilare în vid [11, 13, 65, 66];

— reprecipitare din soluţii alcaline [68—71];

— recristalizare din dizolvanţi: derivaţi cloruraţi ai metanului şi etanului şi amestecurile lor [72], hidrocarburi aromatice [73—75], clor-benzen [4, 76], amestec de triclor-etilenă—etanol [77], alţi alcooli alifatici [78], acid acetic [42, 73, 79, 80] etc.;

— formarea unor aducţi cu fenol [81, 82], cresoli [83—85], alcool izopropilic [86], cu amoniac [87], apă [88], centrifugarea acestora şi scindarea aductului prin încălzire în vid;

— extracţia cu dizolvanţi (benzen, heptan, clorură de metilen) [65, 89];

— tratarea soluțiilor alcaline ale bisfenolului A cu pămînt decolorant sau cu cărbune activ [90];
— barbotare de bioxid de carbon în soluție [91];
— spălare cu apă [70].

Distilarea în vid a bisfenolului A prezintă dificultăți din cauza tendinței de descompunere la temperatura de distilare în prezența unor impurități, ca urme de acizi, alcalii, săruri. Sensibilitatea la alcalii este foarte mare; chiar distilarea în balon de sticlă poate duce la descompunere. Pentru obținerea unor rezultate satisfăcătoare este necesar să fie înlăturate substanțele care pot cataliza descompunerea, să se lucreze la un vid cît mai avansat și un timp cît mai scurt, de preferință într-un evaporator în film subțire. Chiar cu aceste măsuri nu este posibilă evitarea unei descompuneri parțiale cu formare de rășini, ca rezultat al reacțiilor dintre produsele de descompunere inițială, care sînt probabil fenol și izopropenil-fenol.

Tabela V.62

Purificarea bisfenolului A prin extracție cu dizolvanți

Dizolvantul	Temperatura de fierbere a dizolvantului, °C	Solubilitatea bisfenolului A g/100 g	Solubilitatea rășinii g/100 g	Raportul Solubilitatea rășinii / solubilitatea bisfenolului A	Bisfenol extras		
					Temperatura de topire °C	Transparența %	Randamentul %
Eter etilic	34	127,0	122,5	0,984	—	—	—
n-Pentan	36	0,0166	0,0462	2,69	152,2	3,3	94,0
Clorură de metilen	40	0,859	68,43	79,7	156,8	64,5	86,6
Ciclopentan	49	0,0075	0,1593	21,2	151,8	6,0	94,9
Acetonă	56	108,6	127,0	1,169	—	—	—
n-Hexan	69	0,0108	0,2175	20,01	152,0	3,5	94,5
Tetraclorură de carbon	76	0,0369	0,726	19,58	153,3	4,0	92,4
Acetat de etil	77	83,95	65,3	0,778	—	—	—
Benzen	80	0,6105	98,60	161,5	156,8	68,0	87,1
Ciclohexan	81	0,023	0,01534	6,68	152,8	3,5	94,3
Diclor-etilenă	83	0,9338	43,15	46,3	156,3	69,5	86,2
Triclor-etilenă	87	0,077	87,15	1,132	155,5	17,0	88,0
n-Heptan	98	0,0095	0,1687	17,76	154,1	3,2	91,9
Metil-ciclohexan	100	0,0043	0,144	33,5	152,1	5,3	95,0
Toluen	110	0,3362	63,05	187,6	156,5	76,0	88,0
Acid acetic	118	21,61	65,2	3,02	—	—	—
Clor-benzen	132	0,1194	98,70	826,2	156,4	39,0	88,7
Xilen	140	0,1645	89,05	541,5	156,4	69,7	88,6
Cumen	152	0,1346	4,48	33,3	156,2	26,0	88,6
Etanol	178	150,5	74,6	0,495	—	—	—
o-Diclor-benzen	180	0,1319	43,4	329	156,4	69,0	88,6
Etilen-glicol	182	75,0	54,48	0,733	—	—	—
Nitrobenzen	210	6,49	13,52	2,08	155,8	3,3	75,0
Triclor-benzen	213	0,0095	2,66	280	155,3	13,0	90,0
Triizopropil-benzen	234	0,682	1,44	2,11	153,3	3,2	90,0
Glicerină	290	18,38	2,963	0,1466	—	—	—
Proba originală					147,1	3,2	—

Scanned with OKEN Scanner

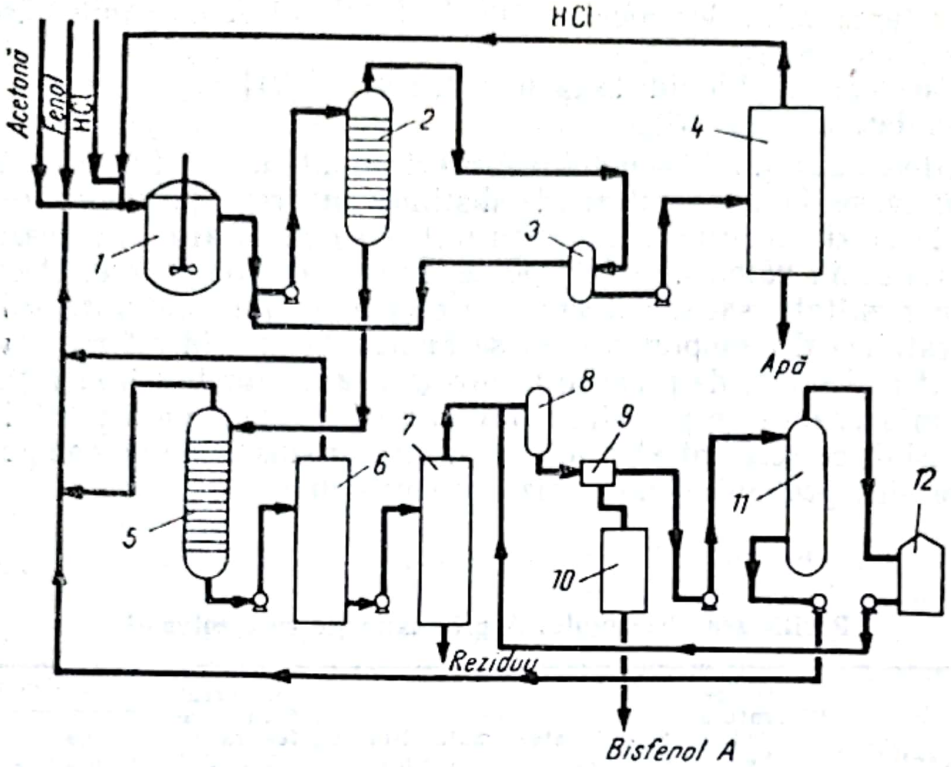


Fig. V.34. Schema unei instalaţii pentru obţinerea bisfenolului A cu sistem de purificare prin distilare-extracţie:

1 — reactor; *2* — coloană de distilare pentru acid clorhidric; *3* — decantor; *4* — vas pentru recuperarea acidului clorhidric; *5* — coloană pentru distilarea fenolului; *6* — coloană pentru distilarea izomerilor; *7* — coloană pentru bisfenol A; *8* — vas de extracţie; *9* — centrifugă; *10* — uscător; *11* — coloană pentru dizolvant; *12* — rezervor pentru dizolvant.

Distilarea bisfenolilor fără descompunere poate fi realizată prin adaos de termostabilizatori, substanţe neutre, amfotere sau acide, care pot forma complecşi cu ionii metalici şi pot neutraliza impurităţile bazice. Bisfenolul A se stabilizează termic; pînă la 250°C cu acid oxalic $1^0/_{00}$, pînă la 280°C cu acid tereftalic $1^0/_{00}$ sau cu fosfat monocalcic $1^0/_{00}$, pînă la 290°C cu fosfat de magneziu $2^0/_{00}$. Se mai pot folosi oxalat de staniu, Sb_2O_3, B_2O_3 etc. [92].

În tabela V.62 sînt prezentate rezultatele obţinute în încercările de purificare a bisfenolului A cu un număr mare de dizolvanţi. Hidrocarburile aromatice prezintă cea mai bună combinaţie de proprietăţi — iar din ele cel mai corespunzător este benzenul [49].

În fig. V.34 este reprezentată schema unei instalaţii industriale bazată pe condensarea continuă în prezenţa de acid clorhidric şi în care se aplică o schemă de purificare ducînd la un produs cu temperatura de topire de 156,9°C. Din a doua coloană se distilă acidul clorhidric, apa şi o cantitate mică de fenol; distilatul trece într-un decantor din care faza apoasă merge la recuperarea şi recircularea acidului clorhidric, iar faza organică se recirculă în coloana de distilare.

Tabela V.63

Condiţiile de calitate pentru bisfenol A

Condiţia	Valoarea
Aspectul	Solid sau pulbere albă pînă la maronie
Temperatura de topire, °C	150 (optim 156—157°C)
Fier, p.p.m. max.	3
Cenuşă, % max.	0,02
Fenol liber, % max.	0,2 (optim 0,06%)
Umiditatea (Karl Fischer), % max.	0,15

Amestecul fără acid trece la coloana pentru distilarea fenolului. Bisfenolul A brut, colorat, cu cantităţi mici de impurităţi este purificat prin distilare. În prima coloană se scot prin vîrf fracţiunile uşoare, iar în a doua — în condiţii speciale asigurînd nedescompunerea — substanţele greu volatile şi răşinile sînt eliminate pe la bază. Distilatul, bisfenol A, trece continuu sub formă de suspensie de cristale de bisfenol A în mediul conţinînd impurităţile lichide. Suspensia se centrifughează, obţinîndu-se bisfenol A pur. Lichidul mamă trece la un sistem uzual de recuperare a dizolvantului. Impurităţile sînt recirculate la reactor [66].

Condiţiile de calitate ale produsului. Condiţiile de calitate sînt determinate de scopul pentru care se utilizează bisfenolul A.

Pentru polimeri epoxi este suficient un produs cu temperatura de topire de 150—155°C. Bisfenolul destinat pentru policarbonaţi are condiţii de puritate deosebite [93]. În general bisfenolul A se livrează în două calităţi [94]:

— bisfenol cu temperatura de congelare de minimum 155°C, indice de culoare maximum 60 (APHA, 15% soluţie în etanol);

— bisfenol cu temperatura de congelare de minimum 156,5°C, indice de culoare maxim 60 (APHA, 15% soluţie în etanol) şi un conţinut în fenol liber de maximum 0,1%.

Primul se foloseşte în special pentru polimeri epoxi de culoare deschisă şi viscozitate mică iar al doilea se utilizează pentru policarbonaţi.

Condiţiile de calitate pentru bisfenol A destinat polimerilor epoxi sînt date în tabela V.63.

Bisfenolul A este o substanţă toxică, cu acţiune cumulativă care se măreşte în prezenţa alcoolului. Concentraţia limită în aer este 5 mg/m³ [95, 96].

Consumurile specifice orientative pentru obţinerea bisfenolului A sînt 0,90—0,92 t/t fenol şi 0,28 t/t acetonă [97].

d. Constante fizice

Bisfenolul A se prezintă sub formă de cristale albe, aciculare sau prismatice, cu temperatura de topire de 157,25°C.

Principalele constante fizice sînt următoarele:

Scanned with OKEN Scanner

Masa moleculară	228,27
Temperatura de fierbere, °C:	
la 13 mm Hg	252
la 8 mm Hg	225—230
la 0,5 mm Hg	175—80
la 0,2 mm Hg	200
Căldura de ardere, cal/g	8184,1 ± 0,01%
Căldura de formare la 25°C, kcal/mol	—1868,2 ± 0,4

În tabela V.64 sînt date solubilităţile bisfenolului A în diferiţi dizolvanţi.

Spectrul în infraroşu este descris în literatura de specialitate [98].

Tabela V.64

Solubilitatea bisfenolului A în diferiţi dizolvanţi

Dizolvantul	Bisfenol A dizolvat %	Temperatura °C
Metanol	67,1	20
Etanol	60,6	20
Izopropanol	32,4	—
Butanol	77,5	—
Eter etilic	30,8	—
Diclor-etan	18	la fierbere
Diclor-etan	3,5	18
Clorură de metilen	6	la fierbere
Clorură de metilen	1,5	18
Cloroform	4	la fierbere
Cloroform	1,1	18
Tetraclorură de carbon	1	la fierbere
Tetraclorură de carbon	0,05	18
Benzen	0,5	20
Toluen	0,25	20
Xilen	0,25	20
Benzină	0,4	20
Clor-benzen	0,9	20
Clor-benzen	4,8	120
Apă	0,04	20

e. Metode de analiză

Deoarece dihidroxi-difenil-alcanii dau toate reacţiile caracteristice fenolilor, dozarea lor în prezenţa altor compuşi fenolici este dificilă şi necesită o separare prealabilă.

Se foloseşte în mod uzual:

— cromatografia pe hîrtie în diferite condiţii (dizolvant: amestec de apă şi tetraclorură de carbon; revelator: fluorcarbonat de benzen-diazoniu) [54];

dizolvant: amestec de *n*-propanol şi benzină în atmosferă de amoniac, revelator: acid sulfanilic diazotat [99]; hexan-cloroform-etanol-formamidă, acelaşi revelator [100] pentru cantităţi pînă la 10 g; tetraclorură de carbon — acid formic, revelator fericianură de potasiu-$FeCl_3$ [101], cum şi alte condiţii [102, 103];

— cromatografia în strat subţire pe silice activată la 105°C; impurităţile se concentrează în prealabil prin dizolvare selectivă în clor-benzen; se folosesc revelatorii menţionaţi [104, 105]; eroarea medie este de 0,2% la bisfenol A.

Se mai descrie folosirea cromatografiei de gaz [106—108] la 220—240°C, diluţia izotopică [109], spectrofotometria [110] şi colorimetria [111, 112].

Conţinutul în fenol liber al bisfenolului A se dozează prin antrenare cu vapori sau distilare în prezenţa glicerinei [55, 113]. Bisfenolul A din polimeri se dozează prin titrare potenţiometrică [114], amperometrică [112, 115] sau conductometrică [116]. Determinarea în aer se efectuează prin reacţia cu azotat de sodiu [117].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Eng. News. **41**, nr. 22, 1963, p. 35.
2. *Schell, H.* Chemistry and Physics of Polycarbonates, New York, Interscience Publ., 1964, p. 86.
3. *Bilik, I. M., Globus, R. L., Brudz, V. G.* Plast. Massî, nr. 3, **1961**, p. 69.
4. Brev. australian 230 335/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 27 215 *f*.
5. Brev. franc. 1 179 377/1959; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 27 219 *g*.
6. Brev. englez 823 640/1959; Chem. Abstr., 1960, p. 5 580 *i*.
7. *Curtis, R. F.* J. Chem. Soc., 1962. p. 415.
8. Brev. olandez 94 532/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 23 449 *d*.
9. Brev. germ. 1 090 677/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 19 870 *b*.
10. Brev. germ. 1 135 488/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 1 404 *g*.
11. Brev. japonez 5 926/1962; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 511 *g*.
12. Brev. englez 883 391/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 14 169 *d*.
13. Brev. englez 849 965/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961. p. 19 869 *h*.
14. Brev. germ. 1 135 489/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 1 404 *h*.
15. Brev. franc. 1 317 648/1963; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 2 719 *f*.
16. Brev. olandez 87 900/1958; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 1 452 *g*.
17. Brev. olandez 81 775/1956; Chem. Abstr. **51**, 1957 p. 12 139 *f*.
18. Brev. amer. 2 669 588/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 2 499 *f*.
19. Brev. amer. 2 713 072/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 12 113 *g*.
20. *Verhovskaia, Z. N., Vîstavkina, L. B., Klimenco, M. I.* Him Prom., nr. 3, 1965, p. 10.
21. Brev. amer. 2 884 462/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 16 082 *h*.
22. Brev. sov. 148 032/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 8973 *e*.
23. *Vaiser, V. L., Reabov, V. D.*, Neftehimia, **2**, 1962, p. 577.
24. *Novohatka, D. A., Gluskova, A. A., Cetveriakova, N. M.* J. Vses. Him. O-va Mendeleeva. **7**, 1962. p. 586; **8**, 1963, p. 593.
25. *Schnell, H., Krimm, H.* Angew. Chem., **75**, 1963, p. 662.
26. Brev. englez 912 288/1962.
27. Brev. amer. 2 602 822/1952.
28. Brev. sov. 161 778/1963; Biul. Izobr. i Tovarnîh Znakov, nr. 8, 1964, p. 23.
29. Brev. amer. 2 779800/1957.
30. Brev. amer. 2 858 345/1958.
31. Brev. germ. 1 039 529/1958.

Scanned with OKEN Scanner

32. Brev. amer. 2 602 821/1952.
33. *von Braun*, J. Liebigs Ann. Chem., **472**, 1929 p. 1.
34. *Leibnitz, E., Naumann, K.* Chem. Technik, **3**, 1951, p. 5.
35. *Hanzlik, V., Hanzlik. M., Babicka, V.*, Chem. průmysl, **6**, 1956, p. 201.
36. *Kato, T.* Nippon Kagaku Zasshi, **84**, 1963, p. 458.
37. *Bilik, I. M., Serebreanîi, A. M., Globus, R. L., Brudz, V. G.* J. Obşc. Him., **32**, nr. 6, 1962, p. 1945.
38. *de Jong, J. I., Dethmers, F. H. D.* Rec. Trav. Chim. (Pays-Bas) **84**, 1965, p. 460.
39. *Csillag, L., Wolfner, A.* Magyar Kem. Lap , **18**, 1963, p. 318.
40. *Sherwood, P.* Chimica e Industria, **66**, 1964, p. 71.
41. Brev. germ. 1 035 154/1958; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 3 529 *b*.
42. *Pasquariello, E., Leonardi, G.* Annali di Chimica, **47**, 1957, p. 1.
43. Brev. englez 395 732/1933; 428 944/1935.
44. Brev. amer. 2 468 982/1949. Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 5 424 *b*.
45. Brev. amer. 2 191 831/1940; Chem. Abstr., **34**, 1940, p. 43 95[1].
46. *Sherwood, P.* Erdöl und Kohle, **8**, nr. 12, 1955, p. 884.
47. *Bilik, I. M., Serebreanîi, A. M., Globus, R. L., Brudz, V. G.*, Him. Prom., nr. 2, **1962**, p. 17
48. Brev. amer. 3 049 568/1963.
49. Brev. germ. 905 977/1954.
50. Brev. amer. 2 359 242/1944; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 2 012.
51. Brev. englez 557 976/1947; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 3 552[9].
52. *Martin, R. W.*, The Chemistry of Phenolic Resins. New York, J. Wiley and Sons 1956, p. 46—58.
53. *Christopher, W. F., Fox, D. W.* Polycarbonates, New York, Reinhold Publishing Corp., 1962, p. 10—13.
54. *Anderson, W. M., Carter, G. B., Landua, A. J.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 1 214.
55. *Forni, A.*, Chimica e Industria, **40**, 1959, p. 727.
56. Brev. ceh. 110 778/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 11 931 *h*.
57. Brev. franc. 1 342 760/1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p, 6 789 *c*.
58. Brev. amer. 2 775 620/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 6 697 *f*.
59. Brev. olandez 94 532/1960.
60. Brev. amer. 2 791 616/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 15 572 *b*.
61. Brev. amer. 3 049 569/1963.
62. Brev. amer. 3 172 916/1965; Off. Gazette, **812**, 1965, p. 568.
63. Brev. germ. 971 013/1958; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 8 737 *f*.
64. Brev. belgian 617 638/1962; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 1 533 *e*.
65. Brev. amer. 3 073 868/1963; Off. Gezette, **786**, 1963, p. 892.
66. European Chem. News, **8**, 16. iul. 1965, p. 183.
67. *Salova, A. S., Antonova-Arhipova, I. P., Levkovici, G. A., Bogatirev, P. M.* Lakokrasocinîe Materialî i ih Primenenie, nr. 1, 1962, p. 71.
68. Brev. germ. 604 406/1939.
69. Brev. englez 765 514/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12 144 *f*.
70. Brev. germ. 971 013/1958; Ref. J. Him. nr. 21, **1959**, p. 351.
71. Brev. polonez 46 645/1963: Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 4 060 *d*.
72. Brev. englez 795 236/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 300 *d*.
73. *Corson, B. B., Heintzelman, W. J., Schwartzmann, L. H.* J. Org. Chem., **23**, 1958, p. 544.
74. Brev. englez 902 350/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 15 010 *c*.
75. Brev. olandez 103 426/1962; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 5 396 *d*.
76. Brev. sov. 136 732/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 4 678 *g*.
77. *Lidarik, M.* Kunststoff — Rundschau, **6**, nr. 1, 1959, p. 1.
78. Brev. japonez 7 042/1961; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 6 130 *i*.
79. Brev. sov. 161 777/1963; Biul. Izobr. i Tovarnîh Znakov, nr. 8, **1964**, p. 23.
80. Brev. sov. 168 715/1962; Biul Izobr. i Tovarnîh Znakov, nr. 5, **1965**, p. 26.
81. Brev. japonez 23 335/1961; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 16 491 *a*.
82. Brev. germ. 1 027 205/1958; Ref. J. Him., nr 11, 1961, p. 400.

Scanned with OKEN Scanner

83. Brev. englez 924 232/1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 2 837 *a*.
84. Brev. amer. 3 162 690/1964; Off. Gazette, **809**, nr. 4, 22. dec. 1964, p. 1 228.
85. Brev. germ. 1 153 028/1964; Ref. J. Him., nr. 5, **1965**, p. 137.
86. Brev. englez 910 490/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 4 470 *f*.
87. Brev. amer. 2 862 976/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 8 081 *d*.
88. Brev. ceh. 106 547/1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 2 832 *c*.
89. Brev. ceh. 103 133/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 12 466 *e*.
90. Brev. germ. 23 149/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 6 746 *f*.
91. Brev. sov. 136 348/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 21 059 *d*.
92. Brev. englez 890 432/1962; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 1 534 *c*.
93. Kunstoff — Rundschau, **7**, nr. 16, 1960, p. 296.
94. Rubber and Plastics Weekly, **144**, nr. 4, 1963, p. 119.
95. *Bormann, G., Loeser, A.* Arzneimittel — Forsch., **9**, 1959, p. 9; Chem. Abstr., **53**, 1959 p. 11 662 *f*.
96. *Şumskaia, N. I.*, Toksikol. Novîh Prom. Him. Veşcestv, nr. 4, 1962, p. 43; Chem. Abstr., **58**, 1963, p, 10 652 *f*.
97. *Pierrot, F.*, Chimie et Industrie, **92**, 1964, p. 658.
98. *Hacskaylo, M.*, Analyt. Chem., **26**, 1954, p. 1 410.
99. *Challa, G., Hermans, P. H.*, Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 778.
100. *Mlejnek, O., Seckarova, H.*, Chem. Zvesti, **15**, 1961, p. 885.
101. *Johan, F., Roşca, H., Rădulescu, O.* Rev. Chimie, **13**, 1962, p. 486.
102. *Jahn, H., Schaefer, W.*, J. Prakt. Chem., **13**, 1961, p. 188.
103. *Simionescu, T., Andonian, M.* Rev. Chimie, **13**, nr. 6, 1962, p. 340.
104. *Seeboth, H., Görsch, H.*, Chem. Techn. (Leipzig), **15**, 1963, p. 294.
105. *Aurenge, J., Degeorge, M., Normand, J.* Bull. Soc. Chim. (France), 1963, p. 1732.
106. *Kanne, F., Stange, K.* Z. Anal. Chem., **189**, 1962, p. 261.
107. *Tominaga, S.*, Bunseki Kagaku, **12**, 1963, p. 137.
108. *Gill, H.*, Analyt. Chem., **36**, 1964, p. 1201.
109. *Griffin, L. H.*, Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 364.
110. *Filipov, M. P., Ivolga, N. F.*, J. VOH, nr. 2, 1964, p. 234.
111. *Bogotirev, P. M., Naviajskaia, E. A., Sporîhina, V. S.* Lakokrasocinîe Materialî i ih Primenenie, nr. 6, 1960, p. 53; nr. 4, 1962, p. 51.
112. *Silin, L.*, Polimery — Tworsywa Wielkoczast., **6**, nr. 9, 1961, p. 284.
113. *Erşov, B. P., Pokrowskaia, V. L.* Plast. Massî, nr. 4, 1959, p. 50.
114. *Lidarik, M.* Kunststoff-Rundschau, **6**, nr. 1, 1959, p. 6.
115. *Ulbrich, V.* Chem. Listy, **50**, 1958, p. 743.
116. *Van Moeurs, N , Dahmen, E. A. M.* Analyt. Chim. Acta, **21**, 1959, p. 443.
117. *Pimenova, Z. M., Hamza, S. O.*, Novoe v oblasti Sanit-Him. Anal. 1962, p. 113; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 2094 *e* .
118. Brev. englez 949 668/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 3024 *b*.
119. *Dianin, A. P., Russ, J.*, Fiz.-Him. O-va, **23**, 1891, p. 492.
120. Brev. germ. 14 472/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 14063 *e*.
121. Brev. germ. 1 168 445/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 4269 *b*.
122. Brev. amer. 2 936 272/1960; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 19604 *c*.
123. Brev. amer. 2 623 908/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 9358 *c*.
124. *Kelly, P. B., Landua, A. J., Marshall, C. D.*, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 1962, p. 425.
125. *Noguchi, A., Yuge, T., Shintani, S.* Yoki Gosei Kagaku Kyokai Shi, **21**, nr. 8, 1963 p. 611; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 11673 *cd*.
126. Brev. amer. 2 845 465/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 300 *a*.
127. Brev. amer. 2 762 846/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 5829 *c*.
128. Brev. englez 735 216/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 510 *f*.
129. Brev. franc. 1 353 609/1964; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 1798 *c*.
130. Brev. englez 941 995/1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 7957 *h*.
131. Brev. sov. 146 307/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 15007 *d*.
132. *Erich, W., Bodnar, M. J.* J. Appl. Polymer Sci., **3**, 1960, p. 296.
133. Brev. amer. 2 858 342/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 6165 *b*.

Scanned with OKEN Scanner

VI

EPOXIZI

1. ETILEN-OXIDUL

a. Generalităţi

Cea mai mare parte a producţiei de etilen-oxid serveşte la fabricarea etilen-glicolului (v. Etilen-glicol).

Polimerizarea directă a etilen-oxidului duce la polieteri cu mase moleculare mijlocii 1 000—5 000, utilizaţi la fabricarea poliuretanilor.

Este de asemenea utilizat ca monomer la prepararea di-, tri-, şi polietilen-glicolilor, cum şi la prepararea etanol-aminelor, a agenţilor tensioactivi neionici şi în mică măsură a acrilonitrilului şi a esterilor acrilici.

Cantităţi mici de etilen-oxid se utilizează, din cauza proprietăţilor sale insecticide şi bactericide, la sterilizarea alimentelor, ca fumigant etc.

Unele date privind producţia de etilen-oxid în diferite ţări sînt date în tabela VI.1. În tabela VI.2 este dată distribuţia utilizărilor etilen-oxidului în S.U.A. şi în Franţa. După cum se vede, repartiţia între diferite domenii rămîne aproximativ aceeaşi, crescînd în special utilizarea la obţinerea de agenţi tensioactivi neionici în detrimentul etilen-glicolului, care cunoaşte totuşi o creştere absolută.

Tabela VI.1

Producţia de etilen-oxid în principalele ţări capitaliste producătoare, în t

Anul	R.F.G.	Franţa	Italia	S.U.A.	Japonia
1958	41 093	—	2 570	530 000	14 265
1959	58 777	16 800	2 350	—	—
1960	79 211	28 500	6 700	669 000	16 200
1961	88 908	39 500	16 500	615 000	22 668
1962	101 800	44 800	19 250	689 000	37 000
1963	113 100	47 000	25 000	680 000	48 400
1964	120 000	49 400	26 000	726 000	57 600
1968	153 000	60 000	32 000	—	94 000

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VI.2

Distribuţia utilizărilor etilen-oxidului

Utilizările	S.U.A., 10^3t			
	1962		1967	
	t	%	t	%
Etilen-glicol	372	56,4	390	59,4
Dietilen-glicol	44	6,7	51	6,7
Trietilen-glicol	18	2,7	20	2,6
Polietilen-glicol	15	2,4	20	2,6
Eteri	52	7,9	66	8,7
Etanol-amine	54	8,4	68	9,1
Acrilonitril	19	2,9	23	3,0
Agenţi tensioactivi	82	12,6	120	15,9
Total	656	100,0	758	100,0

Utilizările	Franţa, 10^3t			
	1959		1965	
	t	%	t	%
Etilen-glicol	10,4	46	19,9	41,5
Di- şi tri-etilen-glicoli	4,5	19,9	11,3	23,4
Etanol-amine	1,8	8	3,2	6,7
Diverse	5,9	26,1	13,6	28,4
Total	22,6	100,0	48	100,0

Fabricarea industrială a etilen-oxidului se bazează exclusiv pe etilenă, transformată în etilen-oxid în principal pe două căi: prin intermediul etilen-clorhidrinei, procedeu pe cale de abandonare dar care mai dădea în S.U.A în anul 1962 circa 30% din producţie, şi prin oxidarea directă cu aer sau oxigen. După unele date (Scientific Design), procedeul propriu de oxidare cu oxigen dă pe plan mondial circa 550 000 t/an, reprezentînd 40% din producţia mondială care ar fi deci de circa 1 350 000 t/an.

b. Posibilităţi de obţinere

Principala materie primă pentru obţinerea etilen-oxidului este etilena.

1) Oxidarea directă a etilenei cu aer sau cu oxigen este astăzi metoda cea mai răspîndită pentru producerea etilen-oxidului:

$$H_2C{=}CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow H_2C\underset{O}{\diagup\diagdown}CH_2; \qquad \Delta H = -21 \text{ kcal/mol}$$

Principala reacţie secundară este combustia totală a etilenei:

$$H_2C{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O.; \quad \Delta H = -316 \text{ kcal/mol}$$

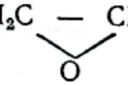
Pentru realizarea reacţiei se utilizează numai catalizatori pe bază de argint, uneori cu promotori, săruri de calciu, de bariu etc., eventual pe suport ca de exemplu aluminiu sau cupru spongios, gel de silice, piatră ponce, alumină, carbură de siliciu. Se lucrează de obicei la presiuni pînă la 20 at şi temperaturi de 200—300°C.

Oxidarea etilenei cu apă oxigenată în prezenţă de catalizator de argint [1], de sare mercurică [2] sau de acid silicofosforic [3], are ca urmare formarea de etilen-oxid cu randamente mici; procesul nu are perspective industriale.

Procedeul mai vechi pentru transformarea etilenei în etilen-oxid, constă în transformarea etilenei în etilen-clorhidrină, prin adiţie de acid hipocloros şi apoi hidroliză cu lapte de var [4—7]:

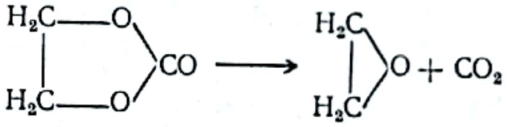
$$H_2C{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow ClCH_2{-}CH_2OH$$

$$ClCH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{Ca(OH)_2} H_2C{-}CH_2 + CaCl$$



2) Ca materie primă pentru prepararea etilen-oxidului, se poate folosi şi etanul, prin oxidare necatalitică la 400—700°C şi 1—7 at [8—11]. Procedeul nu se aplică însă în industrie, din cauza randamentelor mici şi a neselectivităţii reacţiei.

3) Din carbonatul de etilenă se formează etilen-oxid prin încălzire în prezenţă de catalizatori [12]:



deşi reacţia inversă este cea aplicată industrial.

4) Pentru ţări lipsite de resurse de petrol dar dispunînd de materii prime vegetale, poate prezenta interes oxidarea etanolului cu aer, pe catalizatori de argint pe bauxită activată şi cu oxid de bariu ca promotor. În gazele de reacţie se introduc şi oxizi de azot. Raportul optim etanol: aer este de 1 : 10 la 265—280°C şi se obţine un randament de 21% [13].

c. Tehnologie

1) **Procedeul prin etilen-clorhidrină.** Procedeul se realizează în două trepte: etilena este întîi clorhidrinată, apoi hidrolizată cu hidroxid de calciu:

$$H_2C{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2OH$$

$$2ClCH_2{-}CH_2OH + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2H_2C{-}CH_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Ca produse secundare se obţin 1,2-diclor-etan

$$ClCH_2—CH_2Cl \text{ şi}$$

β-di(clor-etil)eter, $O(C_2H_4Cl)_2$ (clorex).

Deoarece viteza de reacţie a etilenei cu acidul hipocloros este mai mare decît cu clorul, se pot obţine randamente bune în etilen-clorhidrină.

Condiţii bune pentru reacţia de clorhidrinare se asigură utilizînd un exces mare de etilenă (fig. VI.1), ceea ce reduce formarea de diclor-etan, şi menţinînd o concentraţie mică în etilen-clorhidrină în amestecul de reacţie, pînă la 4,5%. Trebuie asigurat un contact intim gaz-lichid, productivitatea reactorului depinzînd şi de transferul de masă între faza gazoasă şi cea lichidă. Interfaţa gaz-lichid poate fi mărită prin recircularea soluţiei de clorhidrine, care provoacă o scădere a tensiunii superficiale. Condiţiile optime [14, 15] sînt date în tabela VI.3.

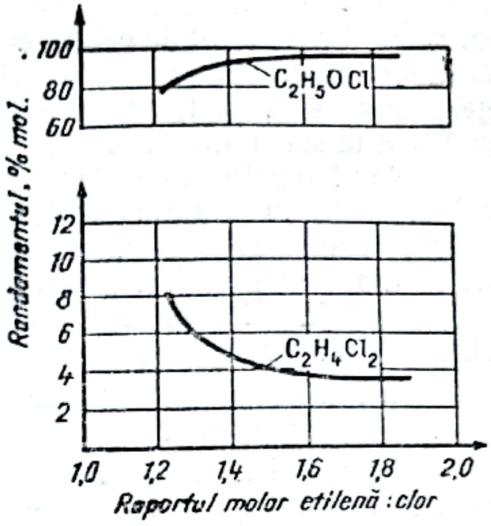


Fig. VI.1. Randamente de etilen-clorhidrină şi diclor-etan în funcţie de raportul molar etilenă-clor.

Tabela VI.3

Condiţii optime pentru obţinerea etilen-clorhidrinei şi etilen-oxidului

Etilen-clorhidrină	Valoarea	Etilen-oxid	Valoarea
Temperatura, °C	60	Raportul reactant alcalin: clorhidrină	$Ca(OH)_2$ 1,2 : 1
Viteza de introducere a clorului, l/l · h	22	Presiunea, at	1
Raportul molar etilenă: clor	1,5	Temperatura, °C	100
Concentraţia clorhidrinei în soluţie, mol/l	0,80	Căldura necesară (practic) pe mol de clorhidrină, kcal/mol	500
Raportul de recirculare, l/l	40		
Productivitatea reactorului, mol/l · h	0,90	Concentraţia produsului de reacţie, %	30
Randamentul, % mol		Randamente, % mol	
clorhidrină	88	etilen-oxid	92
diclor-etan	5	acetaldehidă	2
eter clorurat	3	glicol	6
clor redus	4		

Reacţia este exotermă, temperatura urcînd la 60°C la ieşire.

La hidroliza etilen-clorhidrinei este important să se îndepărteze etilen-oxidul imediat ce s-a format, el nefiind stabil în mediu alcalin. Se lucrează

cu exces de hidroxid de calciu de 10—20% concentraţie şi se încălzeşte soluţia cu abur direct, menţinîndu-se o suprapresiune de 60—800 mm Hg. Amestecul gazos care se degajă, conţine circa 70% apă, 26% etilen-oxid, 3% diclor-etan şi 1% alte substanţe la temperatura de 80°C.

Randamentul în etilen-oxid faţă de clorhidrină atinge 95%. Faţă de etilena introdusă, randamentul global este circa 80%.

Mecanismul şi condiţiile de formare a etilen-clorhidrinei şi a etilen-oxidului din etilen-clorhidrină sînt asemănătoare celor discutate mai amplu la propilen-oxid (v. pag. 720), pentru care procedeul prin clorhidrină este singurul aplicat industrial.

În fig. VI.2 este reprezentată schema unei instalaţii de obţinere a etilen-oxidului prin clorhidrinare.

Reactorul de clorhidrinare se alimentează cu etilenă proaspătă şi recirculată, clor şi apă. Gazele nereacţionate se spală cu o soluţie de hidroxid de sodiu pentru îndepărtarea clorului nereacţionat şi a acidului clorhidric antrenat; o mică parte se purjează. Soluţia de etilen-clorhidrină rezultată se alimentează în reactorul de hidroliză împreună cu lapte de var. Amestecul de reacţie se încălzeşte cu abur direct; vaporii de apă antrenează etilen-oxidul, diclor-etanul şi celelalte produse secundare. După condensare, etilen-oxidul se purifică prin distilare.

Pe lîngă măsurile uzuale de protecţie care se iau în cazul lucrului cu etilen-oxid, se impun măsuri suplimentare pentru evitarea contactului pielii cu etilen-clorhidrina, foarte toxică din cauza acidului clorhidric pe care îl eliberează în organism. Se admite o limită de maximum 5 p.p.m. (16 mg/m³) etilen-clorhidrină în aer.

Etilen-oxidul obţinut prin acest procedeu conţine drept impurităţi diclor-etan, etilen-clorhidrină, eter clorurat, acetaldehidă. Pentru separarea

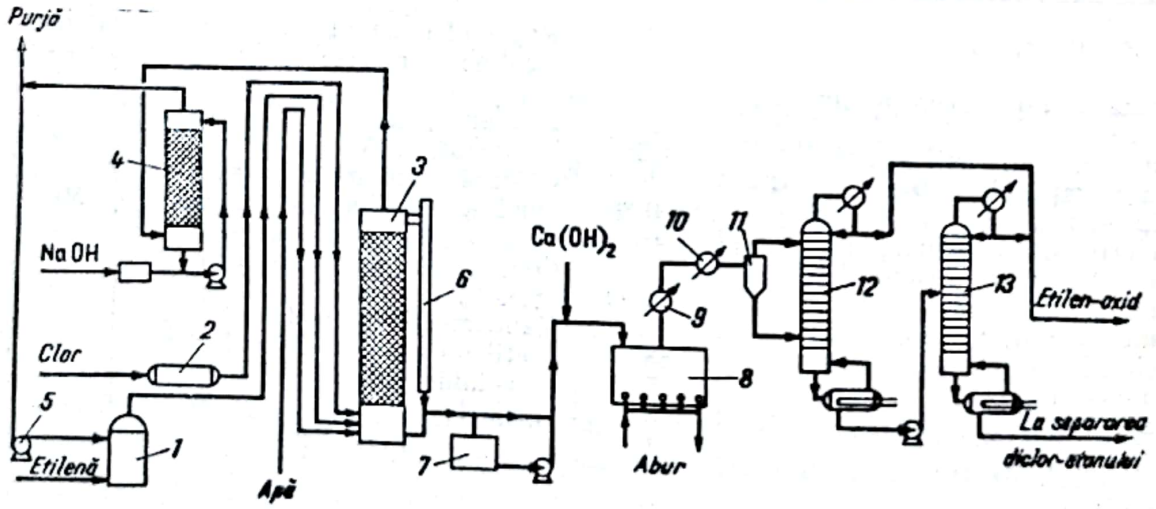


Fig. VI.2. Schema instalaţiei pentru fabricarea etilen-oxidului din etilen-clorhidrină: *1* — cameră de amestec; *2* — vaporizator de clor; *3* — turn de clorhidrinare; *4* — scruber; *5* — compresor de etilenă; *6* — separator; *7* — rezervor; *8* — hidrolizor; *9* — condesator de reflux; *10* — preräcitor; *11* — separator gaz-lichid; *12*, *13* — coloane de distilare.

acestor impurităţi, şi pentru deshidratare, se practică în general distilarea în mai multe variante, prezentate în fig. VI.3.

Alegerea unei variante depinde de puritatea etilenei folosite ca materie primă, cum şi de condiţiile impuse produsului finit.

Varianta *a* cu o singură coloană (35—50 talere teoretice) se utilizează în cazul folosirii unei etilene din alcool sau acetilenă şi se obţine o puritate maximă de 98% cu 1—2% aldehidă. Într-o variantă perfecţionată *b* lucrînd cu coloană secundară, se obţine dintr-un produs cu compoziţia: 23,4% etilen-oxid, 5,3% diclor-etan, 1,1% eter clorurat, 70,2% apă şi alte impurităţi un produs cu 99% etilen-oxid şi 0,2—0,5% aldehide [16].

Se foloseşte de asemenea sistemul cu două coloane, *c*, cu cîte 50 talere teoretice, construite din oţel, cînd se obţine etilen-oxid cu o puritate de 98,5% cum şi sistemul cu trei coloane, *d*, confecţionate din oţel sau cupru cositorit.

Coloanele au cîte 50 talere teoretice şi sînt construite cu talere sau cu umpluturi. Se obţine un produs cu o puritate de 99%.

Pentru purificarea etilen-oxidului din etilenă de cocserie, s-a folosit un sistem de patru coloane, *e*, cu cîte 5 talere teoretice, prima confecţionată din oţel iar celelalte din cupru cositorit. Se obţine un produs cu 99% etilen-oxid şi 0,1—0,4% acetaldehidă.

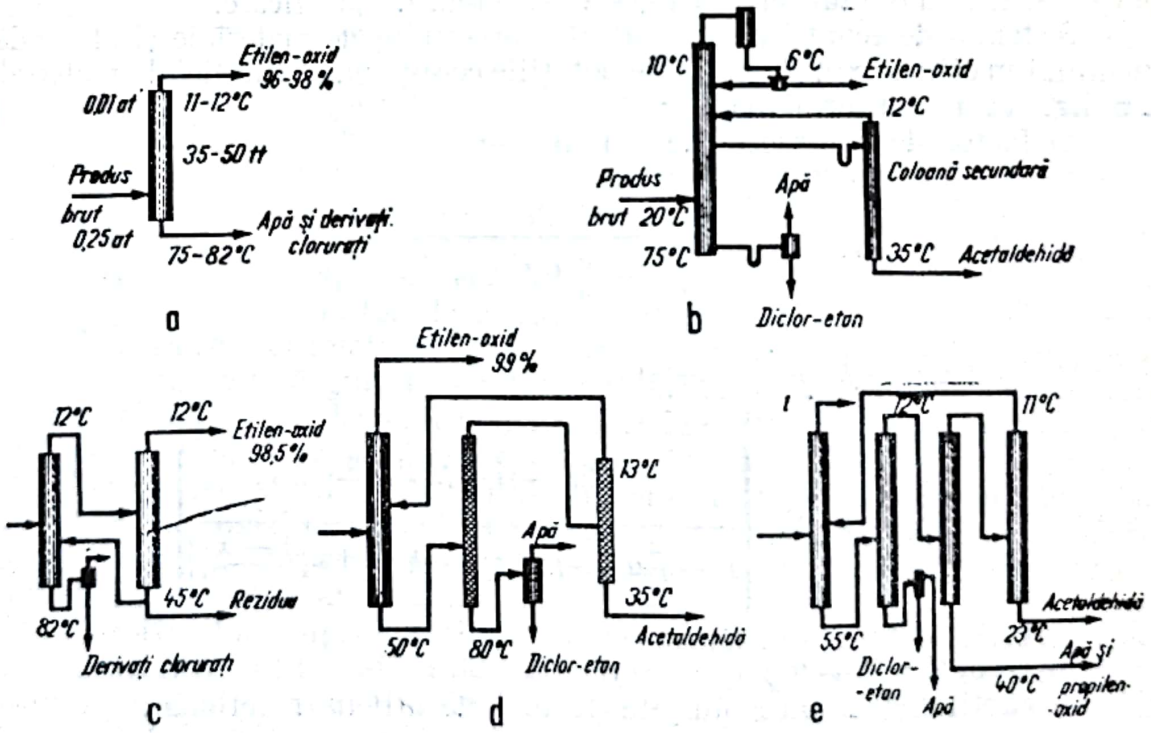


Fig. VI.3. Variante de purificare a etilen-oxidului:
a — cu o singură coloană; *b* — clorhidrinare cu o coloană secundară; *c* — cu două coloane; *d* — cu trei coloane; *e* — cu patru coloane; *1* — etilen-oxid.

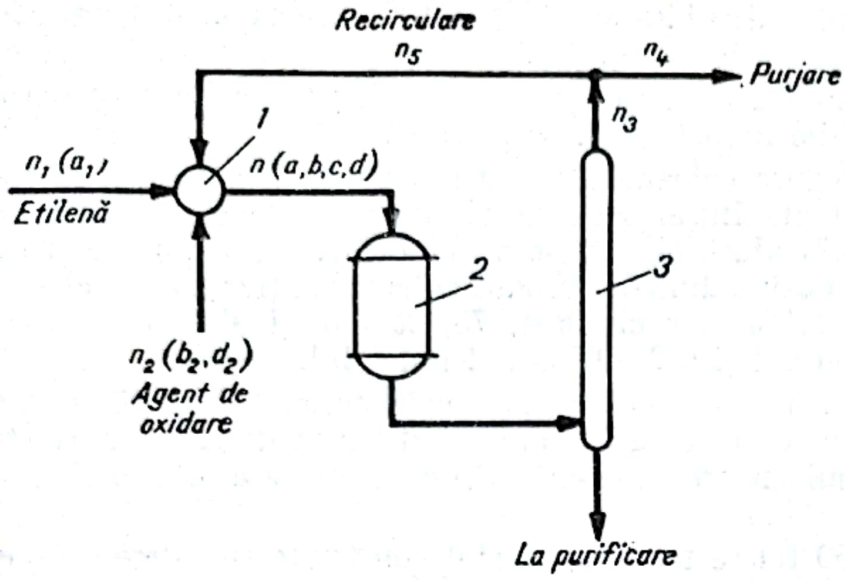


Fig. VI.4. Schema circulaţiei materialelor la sinteza etilen-oxidului:
1 — vas de amestecare; *2* — reactor; *3* — separator.

2) **Procedeul de oxidare directă.** Oxidarea directă se realizează într-un sistem reactor-separator reprezentat în fig. VI.4 Se alimentează etilenă, agent de oxidare (aer sau oxigen) şi produs de recirculare la vasul de amestec *1* şi de aici la reactorul *2*. Amestecul de alimentare conţine 3—6% etilenă, 5—8% oxigen, restul inert (bioxid de carbon, azot). Reacţia are loc în reactorul *2*, cu o conversie de 30—40% pe trecere şi o selectivitate de 60—70%. Concentraţia etilen-oxidului în gazele de reacţie este de 0,8—1,5%. Din separatorul *3*, o parte din gaze se recirculă, iar o parte se purjează. Etilen-oxidul separat trece la sistemul de purificare.

Sistemul de ecuaţii pentru calculul bilanţului de materiale şi al randamentului în etilen-oxid [17], în care notaţiile corespund circulaţiei de materiale din fig. VI.4 sînt următoarele:

a) factor de contracţie de volum

$$f = \frac{1}{1 - \frac{a}{n} k(2 - 0{,}5\,s)}$$

b) Cantitate de gaze purjate

$$n_4 = n \cdot ak \left\{ \frac{2(1-s) + N\,\frac{1-x}{x}}{1 - f\left[a(1-k) + (b - akN)\left(1 + \frac{1-x}{x}\right)\right]} \right\}$$

în care $N = 3 - 2{,}5\,s$

c) cantitatea de gaze purjate pe mol de etilenă reacţionată

$$n_4' = \frac{n_4}{ak}$$

d) cantitatea de agent de oxidare introdusă în reacţie

$$n_2 = \frac{b_2}{x} = \frac{n \cdot ak\,(3 - 2{,}5\,s) + [b - ak\,(3 - 2{,}5\,s)]\,n_4 f}{x}$$

e) cantitatea de etilen-oxid formată pe mol de etilenă introdusă

$$W_{\text{Et}\cdot\text{ox}} = \frac{s}{1 + a\,(1 - k)\,n_4' f}$$

f) concentraţia CO_2% mol. în amestecul care intră la prima treaptă de oxidare

$$c = 100\,\frac{1 - a - b\left(1 + \dfrac{1 - x}{x}\right)}{1 + \dfrac{N\dfrac{1 - x}{x}}{2\,(1 - s)}}$$

în care: a reprezintă moli de etilenă;
b — moli de oxigen;
c — moli de bioxid de carbon;
d — moli de gaz inert (azot);
x — concentraţia oxigenului în agentul de oxidare (fracţia molară);
s — selectivitatea (raport etilenă transformată în etilen-oxid la etilenă reacţionată);
k — conversia (raport etilenă reacţionată la etilenă total introdusă în reactor).
n = $n_1 + n_2 + n_3 = a + b + c + d$ (v. fig. VI.4);
n_3 = $n_4 + n_5$ (v. fig. VI.4);
f — factor de contracţie de volum.

Pe baza acestor relaţii se pot determina condiţiile optime de funcţionare.

Catalizatorul. Argintul metalic este singurul catalizator cunoscut al oxidării etilenei la etilen-oxid; în condiţii identice şi pe acelaşi catalizator alte olefine dau doar produşi de oxidare totală.

Toţi catalizatorii cunoscuţi conţin argint sau aliaje ale acestuia sau amestecuri cu oxizi de metale. Catalizatorul poate fi introdus sub fomă de foi subţiri, pulbere, dispersii pe suport; acestea din urmă pot fi folosite atît în strat fix cît şi în strat fluidizat.

Suportul influenţează activitatea catalizatorului, cei mai eficienţi fiind după indicaţiile din literatura de specialitate α—Al_2O_3 şi SiC. Se obţin efecte de promotare cu Au, Fe, Mn, Cu cum şi cu oxizi sau peroxizi de metale alcalino-pămîntoase de exemplu BaO_2.

În tabela VI.4 se indică unii dintre numeroşii catalizatori descrişi în literatură, folosiţi la oxidarea directă a etilenei.

Catalizatori folosiţi la oxidarea

Agentul de oxidare	Catalizator
	$Ag_2O + CaCO_3 + CaJ_2$
	Ag_2O, suport aluminiu sau cupru spongios
Aer	Oxalat de argint
	Compus de argint reductibil, eventual suport ceramic
O_2 sau aer	$Ag_2O—BaCO_3—MgCO_3$ pe ferosiliciu
	$Ag_2SO_4—Na_2CO_3$
	$Ag_2O—BaCO_3$ pe ferosiliciu
Aer	Ag pe Al_2O_3 sau SiC
Aer	$Ag_2O—Na_2CO_3$ — acetat de cobalt — cărămidă refractară 13,4 : 17 : 1 : 40,4
Aer	Ag metalic
Aer	Ag metalic
$O_2 + N_2$ sau CO_2	Ag
O_2 sau aer	Ag pulbere fluidizată
Aer	$Ag_2CO_3—CaCO_3$ pe suport
O_2	Ag spongios
O_2	$Ag_2O—CuO$ pe gel de silice
Aer	Ag pe piatră ponce
Aer	Ag pe Al_2O_3
O_2 + inert	Ag pe suport
O_2	$Al_2O_3—V_2O_5$
O_2	Ag pe alumină ş.a.
O_2+ inert	Ag_2O— lactat de Ba
Aer	$Ag_2O—CeO_2$ pe suport
	$Ag—BaO_2—Al_2O_3$
	Ag
O_2	Ag pe sfere de alumină
O_2 + inert	Ag pe Al_2O_3
O_2 + inert	Ag + lactat de Ca sau Ba (1—25% g) pe alumină sau SiC
O_2 + inert	Ag_2O + lactat de Ca sau Ba 5—6%
O_2 + inert	$Ag_2O + CaO$ sau BaO
O_2 + inert	Ag—grafit (35% Ag)
	Ag_2O + 0,01—0,1% KCl pe suport
Aer sau O_2	Ag_2O pe suport aluminat de Mg
Aer	Ag
	$Ag_2O—BaO_2—LiBr—Al_2O_3$
O_2+inert	Ag_2O— Au suport
Aer	95% Ag—5% gel SiO_2
	Cristal de Ag
Aer	Ag
	Ag+ 0,01% H_2SeO_3
	Ag+ 0,01% $Te(H_2Te)$
O_2	Ag
O_2 aer	Ag 20—40 % activat cu carbonat de bariu (0,5—5%) pe ferosiliciu (25—98 % Si)

Tabela VI.4

directă a etilenei

Temperatura °C	Presiunea at	Timpul de contact, s	Conversia %	Randamentul %	Bibliografie
—	—	—	—	64	[18]
joasă	—	—	—	bun	[19]
—	—	—	—	—	[20]
—	—	—	—	—	[21]
237	—	—	—	61,6–68	[22]
242	—	—	—		
—	—	—	—		[23]
—	—	—	—	67	[24]
271–276	—	4,5	90—7	54—9	[25]
210	—	2,5	31	46	[26]
250	10—15	—	—	—	[27]
200–300	5—20	—	—	70	[28]
—	—	—	—	—	[29]
—	3	1,2	—	70	[30]
210	—	—	45	65	[31, 32]
—	—	—	—	—	[33]
—	—	—	40	90,3	[34]
230	—	—	59	—	[35]
270	—	—	1,35	75	[36]
177–246	—	—	0,95–1,72	65–86,7	[37]
400–600	200 mm Hg	—	90–100	—	[38]
550–595	—	—	—	—	[39]
250	12,5	—	15,5–16,2	—	[40]
330	—	—	77	—	[41]
—	—	—	—	—	[42]
220	—	—	—	—	[43]
150–400	1	—	—	—	[44]
—	—	—	—	69,4	[45]
220—280	10—16	0,4—1,5	—	—	[46]
240–320	—	—	—	—	[47]
250	13,3	—	60	—	[48]
284	10	—	54	68	[49]
—		—	35–40	—	[50]
150–400	—	—	—	—	[51]
210	—	—	73,2	—	[52]
240	—	—	—	55	[53]
254	—	—	67,5	—	[54]
240	—	—	48	64	[55]
—	—	—	30–38	—	[56]
205	—	2	44,2	50	[57]
250	—	2	33,3	70	—
250	—	2	19,7	72	
220–350	—	1–6	23–85	—	[58]
—	—	—	—	—	[59]

Tehnologia obţinerii catalizatorilor constituie unul din punctele cheie ale fabricării etilen-oxidului. Catalizatorul se prepară în mod diferit, după firma producătoare. Astfel, se indică [44, 45] impregnarea granulelor de Al_2O_3 cu soluţie 15,2% de $AgNO_3$ la 25°C, uscarea treptată la 110°C în curent de azot şi reducerea la 260°C în curent de hidrogen-azot, la un conţinut în argint de 2,4%.

S-a propus şi coprecipitarea soluţiilor de $AgNO_3$ şi $Ca(NO_3)_2$ în apă cu soluţie Na_2CO_3 5% [18].

Înainte de reprecipitarea soluţiei se adaugă CaJ_2. Pulberea catalitică obţinută se tratează cu etilen-glicol 30% în apă şi se usucă.

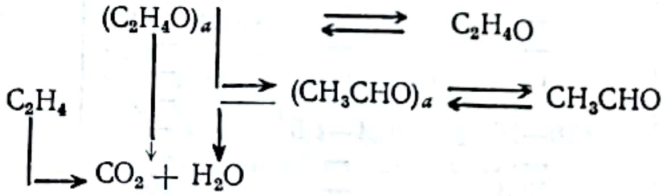
Într-un alt brevet [32], soluţia de $AgNO_3$ (20 g) şi $Ca(NO_3)_2$ (80 g) în apă (1 000 cm³) se coprecipită cu soluţie Na_2CO_3 10% (42 cm³), se spală la *p*H 6,5 şi se usucă la 108°C. Cu carbonaţii uscaţi se formează o suspensie în etilen-glicol 50% în apă, se amestecă cu 100 cm³ carborund cu granulaţia de 3 mm, se separă de lichid şi se calcinează timp de 60 min la 400°C în atmosferă de etilen-glicol-apă.

Alte variante propun descompunerea termică a sărurilor de argint a acizilor organici, folosirea de agenţi de reducere etc.

Un factor fundamental în obţinerea catalizatorilor de calitate bună îl constituie folosirea ca materie primă a unor substanţe cît mai pure; pentru azotatul de argint se recomandă purităţi de 99,999% [60—64].

Trebuie menţionate unele brevete [65, 66] care descriu catalizatori de oxidare pe bază de mercur. Nu se cunosc amănunte despre eventuala lor aplicare industrială.

Termodinamica şi cinetica oxidării etilenei. Oxidarea etilenei la etilen-oxid este un proces complicat de reacţiile simultane de oxidare care au loc, oxidarea directă a etilenei la bioxid de carbon şi apă şi oxidarea etilen-oxidului la bioxid de carbon şi apă. Ansamblul de reacţii posibile este următorul:



indicele *a* referindu-se la forme active adsorbite.

Variaţiile de energie liberă ale reacţiilor de oxidare a etilenei la etilen-oxid, cum şi cele de formare a bioxidului de carbon şi apei atît din etilenă cît şi din etilen-oxid, calculate din energiile libere de formare la 25°C şi la 200°C au valori negative mari, indicînd că reacţiile sînt în principiu ireversibile [67,68].

Studiul cinetic este complicat de suprapunerea acestor reacţii, de efectul de frînare al anumitor produşi de reacţie, de sensibilitatea procesului la anumite elemente prezente în catalizator etc. În literatura de specialitate, datele sînt în general neconcordante, studiile făcîndu-se pe catalizatori diferiţi

şi insuficient caracterizaţi. Există cel mult o concordanţă între unii cercetători asupra formei unor ecuaţii empirice propuse, vitezele de formare a etilen-oxidului şi bioxidului de carbon fiind proporţionale cu concentraţia etilenei şi a oxigenului la puteri adesea fracţionare.

Unul dintre tipurile de ecuaţie cele mai aplicate este tipul Orzechowski-Mac Cormack [69], care pentru condiţii de curgere laminară, în domeniul O_2 cu concentraţia de 9,9—79% şi etilenă cu concentraţia de 2,35—9,4% are forma:

$$r_0 = \frac{k}{1 + \frac{a}{P_E} + \frac{b}{P_{O_2}}}$$

în care: r_0 este viteza iniţială de oxidare a etilenei;
P_E — presiunea iniţială a etilenei, mm Hg;
P_{O_2} — presiunea iniţială a oxigenului, mm Hg;
a,b,k — constante (r_0 şi k sînt date în unităţi arbitrare).

Pentru constante s-au propus valorile:

t,°C	k	a	b
234	0,048	45	240
274	0,200	86	225

Ţinîndu-se seama de efectul inhibitor pe care îl are bioxidul de carbon format asupra desfăşurării reacţiei, s-au elaborat următoarele ecuaţii empirice [68] valabile la 200°C:

a) pentru viteza de formare a CO_2 din 3/2 etilenă:

$$r_{CO_2} = \frac{12\,200\,[C_2H_4]\,[O_2]}{(5200\,[O_2])\,(50{,}9\,[C_2H_4] + 54{,}5\,[CO_2])}$$

b) pentru viteza de formare a etilen-oxidului:

$$r_{Et.ox} = \frac{14{,}7\,[C_2H_4]\,[O_2]}{(1 + 15{,}3\,[C_2H_4] + 1{,}26\,[O_2] + 35\,[CO_2])^2}$$

sau

$$r_{Et.ox} = \frac{4\,980\,[C_2H_4]^2\,[O_2]}{(1 + 164\,[C_2H_4] + 269[CO_2])^2}$$

În aceste relaţii, vitezele de formare sînt exprimate în moli etilenă reacţionată /cm³ cat. h, iar concentraţiile sub formă de presiuni parţiale în atmos-

fere. După cum se vede din fig. VI.5, la concentraţii în bioxid de carbon mici, datele sînt în concordanţă satisfăcătoare pînă la viteze de volum de circa 2,5 h^{-1}. La concentraţii în bioxid de carbon mai mari (fig. VI.6) ecuaţiile nu mai corespund; corecţia pentru frînarea reacţiei din cauza prezenţei bioxidului de carbon este prea mare şi în acelaşi timp sînt necesare corecţii pentru acţiunea de frînare a celorlalţi produşi de reacţie (apă, etilen-oxid) [70,71].

Ţinînd seama de aceste considerente, s-a propus ecuaţia de formare a etilen-oxidului, valabilă la 218°C:

$$r' = \frac{k_1[C_2H_4]}{1 + 3{,}5\frac{[C_2H_4]}{[O_2]}(1 + 0{,}5\,[C_2H_4O]) + 23\,[C_2H_4O] + 1{,}2\,[H_2O] + 0{,}5\,[CO_2]}$$

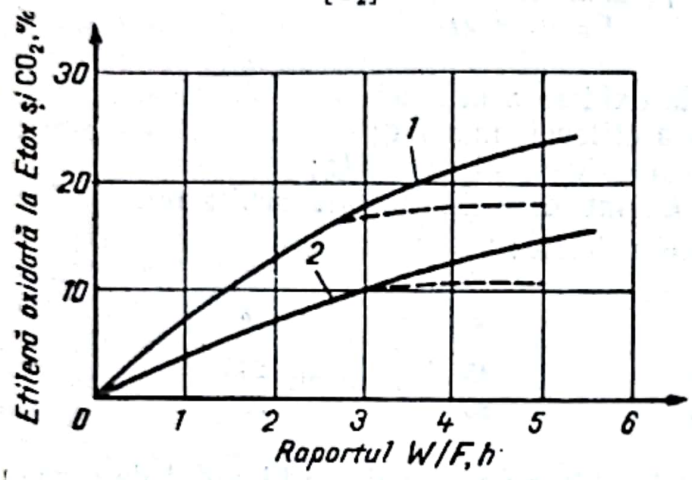


Fig. VI.5. Variaţia conversiei de etilen-oxid şi bioxid de carbon în funcţie de raportul W/F (W — cantitatea de catalizator, kg; F — debitul de reactanţi, kg/h); *1* — etilenă oxidată la etilen-oxid; *2* — etilenă oxidată la bioxid de carbon: curba continuă — calculată; curba discontinuă — experimentală.

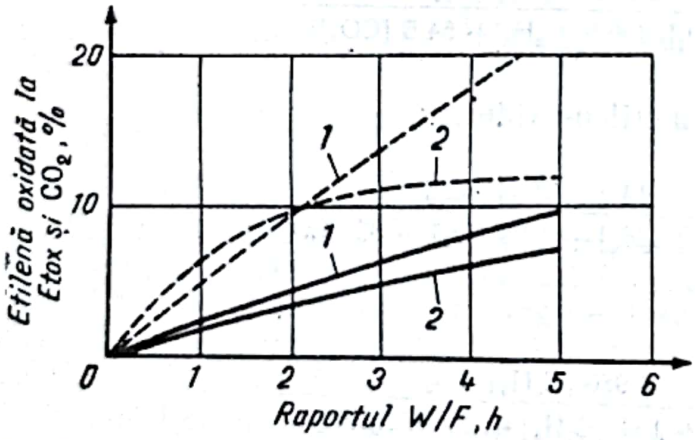


Fig. VI.6. Conversia etilenei la bioxid de carbon şi etilen-oxid la concentraţii mari în bioxid de carbon: *1* — etilenă oxidată la bioxid de carbon; *2* — etilenă oxidată la etilen-oxid: curba continuă-calculată; curba discontinuă-reală.

în care: r' reprezintă viteza de reacţie a etilenei transformate, în cm^3/s.g. catalizator, iar concentraţiile sînt exprimate în procente de volum. Constanta k_1, are valori diferite, în funcţie de activitatea probei de catalizator.

În tabela VI.5 este prezentată valabilitatea ecuaţiei la diferite raporturi etilenă: oxigen iar în tabela VI.6 aplicabilitatea ei la concentraţii mari în CO_2 [72].

După alte date [73], proporţionalitatea vitezei de reacţie cu concentraţia etilenei ar fi valabilă doar pînă la concentraţii de circa 5% mol.

Ecuaţii asemănătoare au fost propuse şi pentru oxidarea etilenei în strat fluidizat [74]. Viteza critică de fluidizare variază între 0,07m/s (corindon cu granulaţia de 0,25—0,1 mm) şi 0,35 m/s (corindon cu granulaţia de 0,5—1 mm). Ecuaţia propusă este următoarea:

$$r'' = \frac{k_1\,([C_2H_4]\,(O_2)}{1 + a[C_2H_4] + b\,[C_2H_4]\,[C_2H_4O]}$$

Tabela VI.5

Viteza de formare a etilen-oxidului la 218°C

Compoziția amestecului de gaze[1] % vol.					$r \cdot 10^3$ $\frac{cm^3 C_2H_4}{g.cat.s.}$	$k_1 \cdot 10^3$
C_2H_4	O_2	C_2H_4O	CO_2	H_2O		
1,2	18,0	1,1	0,8	0,8	1,34	5,9
4,0	16,2	2,2	1,0	1,0	2,7	6,4
15,0	10,0	3,0	3,0	3,0	3,6	6,3
31,0	10,0	2,7	2,4	2,4	3,3	3,9
34,0	7,8	2,9	2,4	2,4	3,5	5,1
41,0	6,0	2,5	2,4	2,4	2,9	4,6
70,0	3,0	0,8	1,2	1,2	1,0	1,7
1,8	14,2	0,3	3,0	0	2,86	5,5
30,2	5,6	0,3	5,0	0	6,4	5,5

[1]) Diferența pînă la 100 reprezintă N_2

Tabela VI.6

Viteza de formare a etilen-oxidului în condițiile unor concentrații mari în CO_2 la 218°C

Compoziția amestecului de gaze[1]					$r' \cdot 10^3$ $\frac{cm^3 C_2H_4}{g.cat.s.}$	$k_1 \cdot 10^3$
C_2H_4	O_2	C_2H_4O	CO_2	H_2O		
4,0	16,0	1,3	2,0	2,0	1,67	3,7
4,8	14,2	0,95	16,8	1,10	1,10	3,4
5,4	10,2	0,55	44,8	0,65	0,68	3,5
5,6	4,0	0,4	76,2	0,5	0,41	3,4

[1]) Diferența pînă la 100 reprezintă N_2.

în care r'' este viteza de oxidare a etilenei la etilen-oxid $\frac{\text{în cm}^3\ C_2H_4O}{\text{cm}^3.\ \text{cat.}\ s}$; concentrațiile în % vol., iar constantele au valorile $a = 1,6$; $b = 54$; $k_1 = 0,73$ la 220°C. Vitezele de oxidare la etilen-oxid și respectiv la bioxid de carbon și apă (r''_{CO_2}) la concentrații mari în etilenă sînt date în tabela VI.7.

Tabela VI.7

Vitezele reacțiilor de oxidare a etilenei la concentrații mari în etilenă. Catalizatorul Ag/corindon, în strat fluidizat

Temperatura °C	Compoziția amestecului de reacție, % vol.				Selectivitatea %	$r''_{CO_2} \cdot 10^2$ s^{-1}	$r''_{CO_2} \cdot 10^2$ s^{-1}
	C_2H_4O	CO_2	C_2H_4	O_2			
220	2,31	3,03	82,8	10,2	60	3,01	2,01
200	2,06	2,05	83,8	10,2	61	0,974	0,479
220	2,16	2,78	82,1	9,95	61	2,82	1,88
240	2,07	5,01	80,7	10,1	46	6,23	7,81

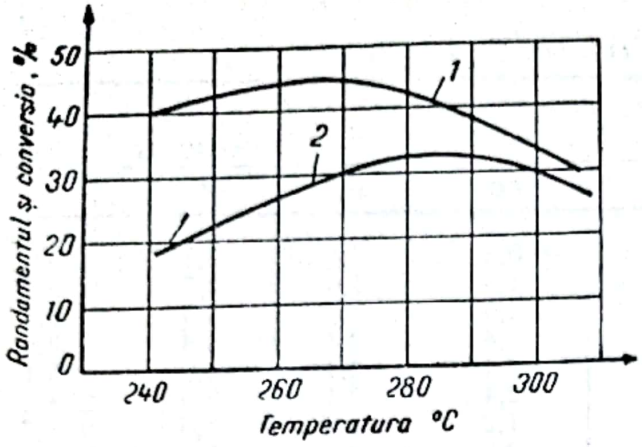


Fig. VI.7. Efectul temperaturii asupra activităţii catalizatorului:
1 — randamentul; *2* — conversia.

Reactoarele de oxidare a etilenei se dimensionează în general pe bază de ecuaţii cinetice empirice, deduse experimental pentru fiecare catalizator în parte (datele obţinute pe ţevi de 3/4″ pot fi folosite pentru proiectarea industrială) [68]. O astfel de ecuaţie simplificată, stabilind productivitatea catalizatorului (Ag_2O pe α-Al_2O_3), este de tip:

$$\frac{dn}{d\tau} = kp^a_{C_2H_4}p^b_{O_2}$$

în care: n reprezintă numărul de moli de etilen-oxid formaţi pe g de catalizator;

τ — timpul de contact al gazelor cu catalizatorul, în h;

p — presiunile parţiale, în at.

Valorile coeficienţilor empirici [75] sînt următoarele:

t°C	240	260
a	0,365	0,316
b	0,667	0,667
k	0,00708	0,0141

Se consideră în general că treapta determinantă de viteză a sintezei este reacţia chimică. În unele lucrări de specialitate se consideră că viteza este determinată de procese de transfer de masă [76—78].

Energiile de activare aparente au valori diferite şi variază pentru producerea etilen-oxidului între 13 şi 26 kcal/mol [67—75].

Condiţii de reacţie. Oxidarea etilenei la etilen-oxid are loc în general între 240—280°C, în funcţie de catalizatorul folosit, la un raport aer: etilenă de 10: 20. Se obţin conversii şi randamente de 40—60%.

Influenţa temperaturii asupra reacţiei este dată în fig. VI. 7 [79], pentru un timp de contact de 1 s şi un raport molar aer: etilenă de 10: 1. Conversia optimă se obţine la o temperatură cu circa 20°C mai înaltă decît temperatura necesară pentru obţinerea unui randament maxim. Selectivitatea catalizatorilor variază între 40 şi 50%, scăzînd cu scăderea excesului de aer. Deoarece catalizatorii prezintă fenomene de îmbătrînire, activitatea şi selectivitatea lor scăzînd în timp este necesară mărirea treptată a temperaturii de regim.

Mărirea concentraţiei în oxigen a gazelor de reacţie, cum şi mărirea concentraţiei în etilenă, [68,71, 74] determină o creştere atît a vitezei de formare a etilen-oxidului cît şi a bioxidului de carbon (fig. VI. 8 şi VI. 9). Efectul este asemănător şi la utilizarea catalizatorului în strat fluidizat (fig. VI. 10 şi VI. 11).

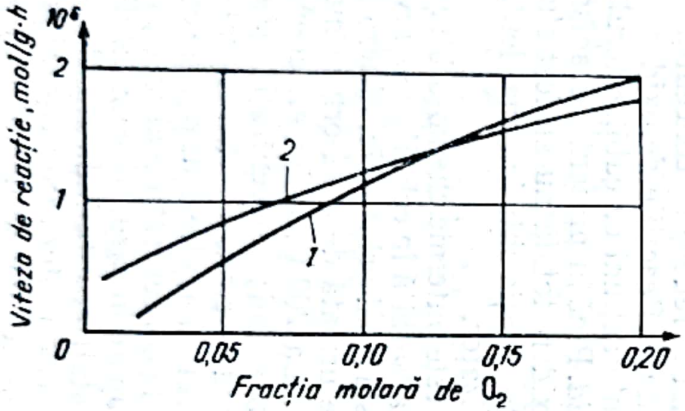


Fig. VI.8. Efectul oxigenului asupra vitezei de reacție:
1 — formarea etilen-oxidului; *2* — formarea bioxidului de carbon.

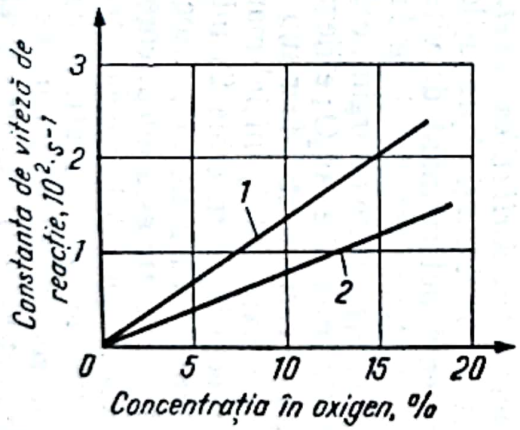


Fig. VI.10. Dependența vitezei de formare a etilen-oxidului și a oxidării complete de concentrația în oxigen:
1 — oxidare la etilen-oxid; *2* — oxidare la bioxid de carbon.

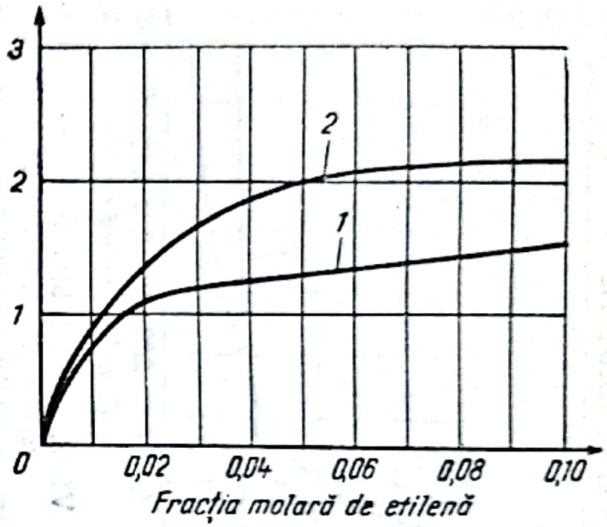


Fig. VI.9. Efectul etilenei asupra vitezei de reacție:
1 — formarea etilen-oxidului; *2* — formarea bioxidului de carbon.

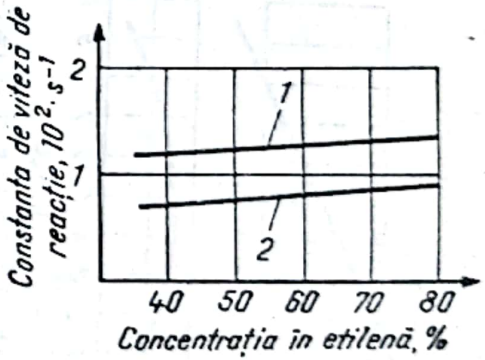


Fig. VI.11. Dependența vitezei de reacție de concentrația etilenei în amestecul de reacție:
1 — oxidare la etilen-oxid; *2* — oxidare la bioxid de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

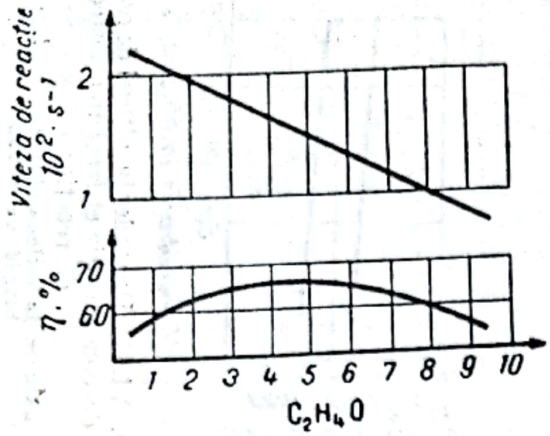


Fig. VI.12. Dependența vitezei de reacție a oxidării etilenei și a selectivității de gradul de transformare.

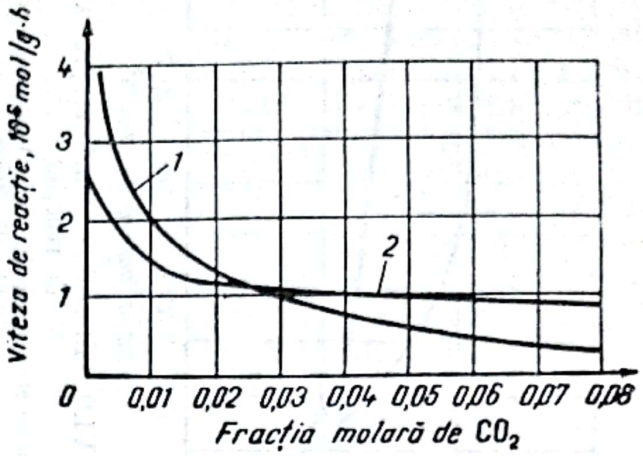


Fig. VI.13. Efectul bioxidului de carbon asupra vitezei de reacție:
1 — formarea etilen-oxidului; 2 — formarea bioxidului de carbon

La mărirea conversiei reacției care corespunde unei creșteri a concentrației în etilen-oxid, atît viteza de reacție cît și selectivitatea scad (fig. VI.12) ca urmare probabil a descompunerii etilen-oxidului format.

Figura este construită pentru o concentrație în oxigen de 10% și în etilenă de 43—85%. Revenirea la condițiile inițiale readuce selectivitatea la valoarea normală [74].

Produșii de reacție etilenoxidul [70, 71] apa și bioxidul de carbon [71, 80] (fig. VI,13) exercită un efect de frînare a reacției. Trebuie menționat că aceste efecte au carater reversibil, ele încetînd la reducerea concentrației componentei respective din amestecul de alimentare. Reacțiile de oxidare implicate fiind ireversibile, efectele rezultă din interacțiuni cu catalizatorul.

Mecanismul oxidării etilenei la etilen-oxid. Pînă în prezent mecanismele de formare a etilen-oxidului și al produșilor de oxidare totală nu au fost elucidate.

Fenomenul determinant de viteză este reacția chimică mai lentă decît fenomenele de transport, la și de la catalizator.

Pe suprafețe curate de argint, oxigenul este puternic chemosorbit ca atomi [65, 81, 56] formîndu-se Ag_2O; etilena este adsorbită în echilibru și reversibil, iar bioxidul de carbon este, doar sub 0°C, slab adsorbit fizic. Viteza inițială de adsorbție a oxigenului, inițial mare, este urmată de o adsorbție mai lentă care atinge echilibrul în circa 25 min [81]. La 200°C, oxigenul chemosorbit pe argint, inițial ca molecule, disociază în atomi; concentrația staționară de molecule adsorbite este mică, corespunzînd la circa 5% din suprafața acoperită [82]. O dată cu mărirea concentrației în etilenă, viteza de reacție crește; în fig. VI. 9 se vede însă o aplatizare a curbei la concentrații mai mari, indicînd o saturare de centre active, fenomen care nu apare în cazul oxigenului. Prezența unor centre active, altele decît suprafața metalică, este indicată și de dezactivarea reversibilă cu bioxid de carbon. Această ipoteză este confirmată și de efectul de promotare a hidrocarburilor clorurate; ele se descompun pentru a da atomi sau ioni de clor adsorbiți. Astfel activitatea catalizatorului se

reduce (prin reducerea suprafeței disponibile) dar selectivitatea crește, mărindu-se concentrația relativă de atomi — sau ioni — izolați [83].

Pretratarea catalizatorului cu etilen-oxid duce la o hiperactivare (fig. VI.14).

Scheme mai vechi pentru mecanismul de reacție, bazate pe faptul că etilena nu se adsoarbe pe argint, indicau formarea etilen-oxidului prin reacția etilenei cu atomi de oxigen adsorbiți [67, 84]:

$$C_2H_4 + O_{ads} \longrightarrow C_2H_4O$$

viteza fiind proporțională cu presiunea parțială a etilenei $p_{C_2H_4}$ și cu fracțiunea de suprafață $\delta_{(O_2)}$ acoperită cu oxigen.

Bioxidul de carbon s-ar forma de asemenea direct din etilenă și oxigen:

$$C_2H_4 + 6O_{ads} \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

viteza de reacție fiind proporțională cu $p_{C_2H_4}$ și $[\delta_{(O_2)}]^2$

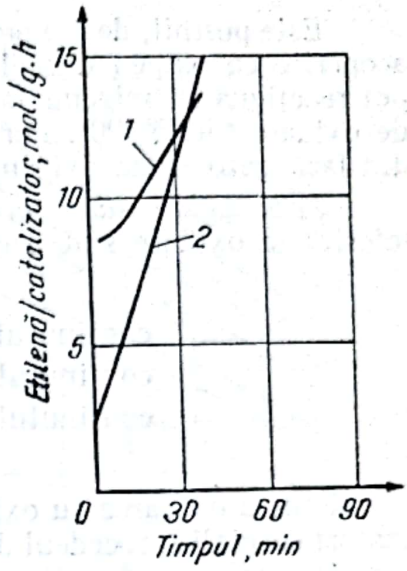


Fig. VI.14. Efectul pretratării cu etilen-oxid a catalizatorului redus:
1 — formarea etilen-oxidului; 2—formarea bioxidului de carbon.

După alte scheme, speciile active ar fi ionii O^- și O_2^- formați prin chemosorbție [80], iar bioxidul de carbon s-ar forma prin oxidarea etilen-oxidului adsorbit sau izomerizat la acetaldehidă, care se oxidează foarte rapid [69]. Se arată totuși că oxidarea simultană a etilenei cu acetaldehidă duce la formarea unei cantități mai mari de etilen-oxid și mai mici de bioxid de carbon decît în cazul oxidării etilenei singure [85, 86], ceea ce ar exclude acetaldehida ca intermediar al formării bioxidului de carbon. Folosirea în amestecurile menționatea produșilor marcați cu ^{14}C a arătat că 80% din bioxidul de carbon provine direct din etilenă [86].

Pe cristale de argint, oxidarea decurge identic pe orice față [56]. Filmele de argint preparate prin diferite tehnici nu sînt stabile în condițiile de reacție, cristalele rearanjîndu-se statistic [87].

Se consideră în prezent că reacția decurge prin chemosorbția etilenei pe centre active — diferite structural de suprafața metalică a Ag sau Ag_2O — diferite structural de suprafața metalică a Ag sau Ag_2O — urmată de o reacție de suprafață sau cu oxigenul gazos. Spectrele de infraroșu ale etilenei pe argint [88] indică că chemosorbția etilenei are loc doar pe suprafețe parțial acoperite cu oxigen.

Adsorbția decurge în timp; numai o parte din etilenă poate fi desorbită, o parte considerabilă devenind puternic legată de oxigen, pe suprafață. Molecula de oxigen capătă sarcină negativă și este acceptoare de electroni, în timp ce etilena capătă sarcină pozitivă [89]. În aceste condiții, între 90 și 300°C are loc ruperea dublei legături a etilenei și formarea de compuși superficiali tip —CH_2 — CH_2 — O — O — precum și de compuși care conțin grupe —C—O, —C—O—C și —O—C—O; Primul compus duce la formarea de etilen-oxid, iar ultimii la oxizi de carbon și apă. Spectrul etilen-oxidului chemosorbit pe argint indică ruperea uneia dintre legăturile C—O ale heterociclului.

Este posibil, de asemenea, că chemosorbţia etilenei pe suprafeţe de argint acoperite cu oxigen duce la formare de ioni-radicali hidroperoxidici — care pot reacţiona cu oxigenul fazei gazoase sau cu cel adsorbit cu formare de produşi de oxidare totală [90]. Formarea etilen-oxidului s-ar datora reacţiei etilenei din fază gazoasă cu oxigenul adsorbit pe catalizator.

Tehnologia oxidării directe. Condiţiile de puritate pentru etilenă de 98% folosită la oxidare sînt următoarele:

conţinutul în sulf, max. 1 p.p.m.
conţinutul în acetilenă, max. 10 p.p.m.
conţinutul în hidrogen, max 10 p.p.m.

Pentru oxidarea cu oxigen (procedeul Scientific Design [91]) sau cu catalizatori speciali (procedeul Japan Catalytic [92]) este necesară o etilenă foarte pură (peste 99%). În alte procedee (Shell [93]) deşi se lucrează cu oxigen 95—100%, se admite un conţinut în metan al etilenei, de pînă la 10%. Priza de aer trebuie să fie aşezată departe de sursa de impurificare sau de instalaţii care emit gaze corosive.

În cazul alimentării instalaţiei cu oxigen, este suficientă o puritate a acestuia de 90—95%.

Compoziţia agentului de oxidare determină concentraţia în bioxid de carbon şi în inert al gazului de reacţie. Relaţiile pentru aceste concentraţii sînt date la pag. 684. Funcţionarea în regim staţionar înseamnă menţinerea unei concentraţii staţionare de bioxid de carbon al produsului recirculat, evacuînd excesul de bioxid de carbon şi de inert adus cu agentul de oxidare.

Din relaţia *f* (v. pag. 684) rezultă că concentraţia bioxidului de carbon la intrarea în reactor în cazul recirculării nu depinde de conversie şi nici de volumul alimentării, ci este determinată în primul rînd de concentraţia de inert în agentul de oxidare, de selectivitatea reacţiei şi de concentraţiile oxigenului şi ale etilenei în amestecul oxidant.

Concentraţiile bioxidului de carbon la echilibru în cazul alimentării cu un amestec de aer cu 95% oxigen sînt date în fig. VI.15 şi VI.16, respectiv tabela VI. 8 şi VI. 9.

Din aceste date rezultă că concentraţia bioxidului de carbon creşte cu scăderea concentraţiilor în etilenă şi în oxigen al amestecului iniţial; mult mai evidentă este influenţa compoziţiei agentului de oxidare.

Volumul purjărilor calculate cu ajutorul relaţiei *c* (v. pag. 685) pentru un mol etilenă reacţionată şi al pierderilor de etilenă, prin purjare, sînt reprezentate în fig. VI.17 şi VI.18, pentru cazul oxidării cu aer şi 95% oxigen.

Mărimea purjei la alimentarea cu aer este de circa 10 ori mai mare decît în cazul alimentării cu 95% oxigen.

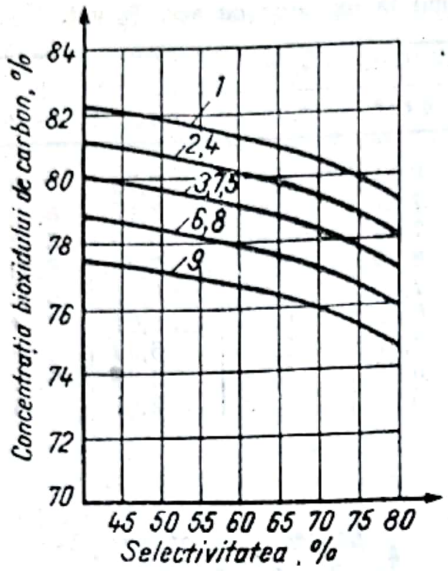


Fig. VI.15. Concentrația de echilibru a bioxidului de carbon la intrare la oxidarea cu 95% oxigen:

1 — *a* 0,045; *b* — 1,25 *a*; *2* — *a* 0,045; *b* — 1,5 *a*; *3* — *a* 0,045; *b* — 1,75 *a*; *4* — *a* 0,05; *b* — 1,25 *a*; *5* — *a* 0,05; *b* — 1,5 *a*; *6* — *a* 0,05; *b* — 1,75 *a*; *7* — *a* 0,055; *b* — 1,25 *a*; *8* — *a* 0,055; *b* — 1,5 *a*; *9* — *a* 0,055; *b* — 1,75 *a*.

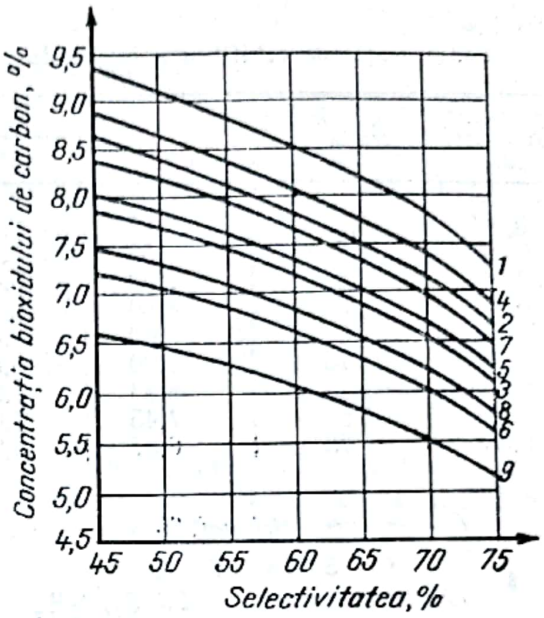


Fig. VI.16. Concentrații de echilibru a bioxidului de carbon la intrare la oxidarea cu aer:

1 — *a* 0,045; *b* — 1,25 *a*; *2* — *a* 0,045; *b* — 1,5 *a*; *3* — *a* 0,045; *b* — 1,75 *a*; *4* — *a* 0,05; *b* — 1,25 *a*; *5* — *a* 0,05; *b* — 1,5 *a*; *6* — *a* 0,05; *b* — 1,75 *a*; *7* — *a* 0,055; *b* — 1,25 *a*; *8* — *a* 0,055; *b* — 1,5 *a*; *9* — *a* 0,055; *b* — 1,75 *a*.

Tabela VI.8

Concentrația de echilibru a bioxidului de carbon la oxidarea cu 95% oxigen, % vol

Concentrația C_2H_4 *a*	Concentrația O_2 *b*	Selectivitatea s, %						
		0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,80
0,045	1,25 a	82,20	82,02	81,81	81,53	81,19	80,73	79,16
0,045	1,5 a	81,12	80,94	80,72	80,45	80,11	79,66	78,12
0,045	1,75 a	80,03	79,86	79,64	79,38	79,04	78,59	77,07
0,05	1,25 a	81,14	80,96	80,75	80,48	80,14	79,68	78,14
0,05	1,5 a	79,93	79,76	79,55	79,28	78,94	78,50	76,98
0,05	1,75 a	78,73	78,53	78,34	78,08	77,75	77,31	78,81
0,055	1,25 a	80,08	79,90	79,70	79,42	79,09	78,64	77,12
0,055	1,5 a	78,75	78,58	78,37	78,11	77,78	77,34	75,84
0,055	1,75 a	77,42	77,25	77,05	76,79	76,46	76,03	74,56

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VI.9

Concentraţia de echilibru a bioxidului de carbon la oxidarea cu aer, % vol.

Concentraţia C_2H_4 *a*	Concentraţia O_2 *b*	Selectivitatea *s*, %					
		0,45	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
0,045	1,25 a	9,27	8,22	8,54	8,20	7,78	7,26
0,045	1,5 a	8,55	8,13	7,87	7,55	7,17	6,69
0,045	1,75 a	7,82	7,44	7,20	6,91	6,56	6,12
0,05	1,25 a	8,80	8,37	8,10	7,78	7,39	6,89
0,05	1,5 a	8,00	7,61	7,36	7,07	6,71	6,26
0,05	1,75 a	7,20	6,84	6,62	6,36	6,04	5,64
0,055	1,25 a	8,33	7,93	7,67	7,36	6,99	6,53
0,055	1,5 a	7,45	7,09	6,86	6,58	6,25	5,83
0,055	1,75 a	6,57	6,25	6,04	5,80	5,51	5,14

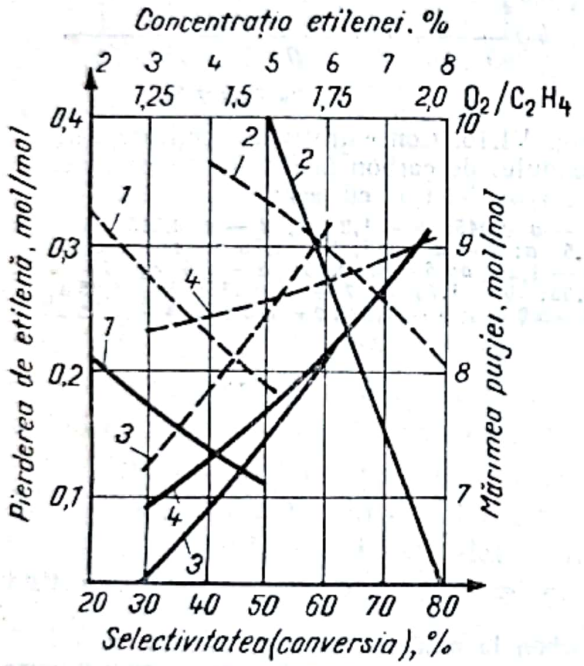


Fig. VI.17. Mărimea purjei şi a pierderilor de etilenă la oxidarea cu aer:

1 — variaţia conversiei, selectivitatea 70%, C_2H_4 5%, O_2: C_2H_4 1,5; *2* — variaţia selectivităţii, conversia 35%, C_2H_4 5%, O_2: C_2H_4 1,5; *3* — variaţia concentraţiei C_2H_4; conversia 35%, selectivitatea 70%, O_2: C_2H_4 1,5; *4* — variaţia raportului O_2:C_2H_4, conversia 35%, selectivitatea 70%, C_2H_4 5%; linia continuă — purja; linia întreruptă — pierderi în etilenă.

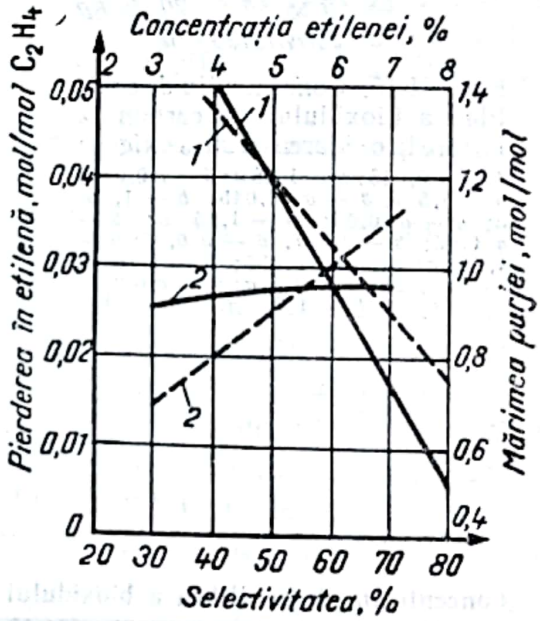


Fig. VI.18. Mărimea purjei şi a pierderilor de etilenă la oxidarea cu 95% oxigen:

1 — variaţia selectivităţii; conversia 35%, C_2H_4 5%, O_2:C_2H_4 1,5; *2* — variaţia concentraţiei etilenei, conversia 35%, selectivitatea 70%, O_2: C_2H_4 1,5; linia continuă — purja; linia întreruptă — pierderi în etilenă.

După cum se vede din tabela VI.10 [94] în orice condiţii randamentul în etilen-oxid este mai mare folosind ca agent de oxidare oxigen de 95%, decît aerul.

Tabela VI.10

Randamente în etilen-oxid (o treaptă de oxidare)

Concentrația C_2H_4 *a*	Concentrația O_2 *b*	Conversia C %	Selectivitatea %	Randamentul în etilen-oxid % mol	
				cu aer	cu 95% O_2
0,05	1,5 a	0,35	0,60	46,25	58,13
			0,65	51,08	63,22
			0,70	55,94	68,31
			0,80	66,49	78,68
0,04	1,5 a	0,35	0,70	59,11	68,69
0,03	1,5 a	0,35	0,70	62,01	69,03

Pentru a se obține un randament optim oxidarea directă se realizează la 200—240°C. Conversia optimă se obține la temperaturi ceva mai înalte. Concentrația optimă în etilenă, în gazul de alimentare, este de 3—5%, la un raport oxigen: etilenă de 1 : 1 — 2 : 1.

Prezența unor mici cantități de halogenuri organice (diclor-etan) mărește sensibil randamentul în etilen-oxid [95]. Curba din fig. VI.19 a fost construită pentru un timp de contact de 0,9 s, un raport molar aer: etilenă de 10,5 : 1 și o temperatură de 283°C.

Din reunirea celor două reacții concurente — oxidarea la oxid de etilenă și oxidarea la bioxid de carbon — efectul termic global este de 55 kcal/mol la nivelul de conversie atins în instalațiile industriale. Preluarea eficientă a căldurii de reacție și menținerea riguroasă a temperaturii sînt condițiile fundamentate ale stabilității catalizatorului și economicității fabricației.

Dificultatea tehnică fundamentală a procesului de oxidare a etilenei o constituie îndepărtarea căldurii de reacție. La o productivitate uzuală de 0,2 kg etilen-oxid/h · l catalizator și la o selectivitate de circa 60% este necesar să se îndepărteze 700 kcal/h./l catalizator, în condiții în care diferența admisibilă de temperatură în stratul de catalizator este de maximum 30°C, pentru asigurarea stabilității procesului [96]. De aici rezultă diametre mici pentru tuburile de reacție și o aparatură complexă de oxidare.

Reactoarele de oxidare sînt multitubulare; un reactor uzual poate avea 3 000 țevi, cu diametrul de 20 mm și lungimea părții active de 1 m.

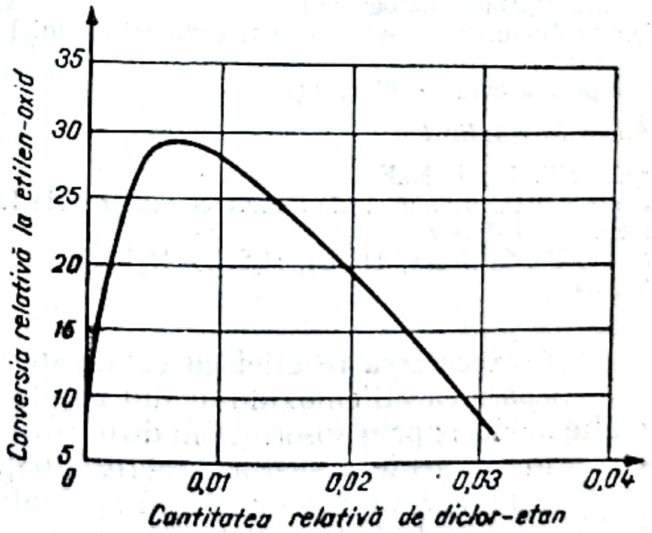


Fig. VI.19. Efectul introducerii diclor-etanului asupra oxidării etilenei (timp de contact 0,9 s; raport molar aer: etilenă 10,5; 283°C).

Oxidarea are loc la presiuni de 10—30 at; în funcţie de condiţiile de lucru se pot atinge şi temperaturi pînă la 300°C [29]. Pentru o mai bună utilizare a etilenei, gazele de reacţie sînt supuse în reactoare secundare, unor oxidări suplimentare [91, 92].

Principala reacţie parazită a oxidării etilenei la etilen-oxid este oxidarea la bioxid de carbon, mult mai exotermă; această reacţie, pe lîngă consumul de etilenă provoacă supraîncălziri locale cu sinterizarea şi dezactivarea catalizatorului.

Pentru evitarea oxidărilor avansate se foloseşte:

— circulaţia forţată a lichidului purtător de căldură în spaţiile intertubulare ale reactorului de oxidare;

— diluarea amestecului de reactanţi cu gaze inerte (azot, bioxid de carbon);

— adăugarea, fie la gazele reactante, fie la catalizatori a unor inhibitori ai formării bioxidului de carbon (tabela VI. 11); industrial se pare că se practică adăugarea unor cantităţi mici de diclor-etan;

Tabela VI.11

Inhibitori ai formării bioxidului de carbon la oxidarea directă a etilenei

Inhibitorul	Cantitatea	Bibliografie
Adaos în gazele reactante		
Politrifluor-etilenă (p = 0,075 mm/210°C)	0,01–50,0 p.p.m.	[97]
Diclor-etan	1 p.p.m.	[40]
Acid clorhidric	0,001 %	[41]
Tetrametil-silan	370 p.p.m.(molar)	[61]
Halogeni, acizi halogenaţi, halogenuri de amoniu, hidrocarburi halogenate	0,001–2 p.p.m. (vol.)	[98]
Diclor-difenil-triclor-etan şi alţi compuşi organici halogenaţi	10 p.p.m.	[59]
Compuşi aromatici cloruraţi	300 p.p.m.	[99]
Adaos la catalizator		
KCl, KF, NaCl, NaF	1 %	[100]
Halogenuri sau cianuri ale metalelor din grupele I, VIII		[101]
Halogenuri diverse		[61]
S, Se, Te, Cl (Na_2S, H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2TeO_4)	0,001—0,05%	[102]
Se, Te		[57]

— executarea reacţiei cu catalizatorul în strat fluidizat [74].

Separarea etilen-oxidului din gazele de reacţie se poate realiza în mai multe moduri: prin absorbţie în dizolvanţi lichizi (apă, metanol, acid sulfuric) sau prin adsorbţie pe cărbune activ [103].

Se preferă însă absorbţia în apă sub presiune sau în soluţii diluate de etilen-oxid [91].

Desorbţia şi purificarea etilen-oxidului, dintr-o soluţie apoasă, impură, în vederea obţinerii etilen-oxidului uscat, practic pur, fără de impurităţi ga-

Scanned with OKEN Scanner

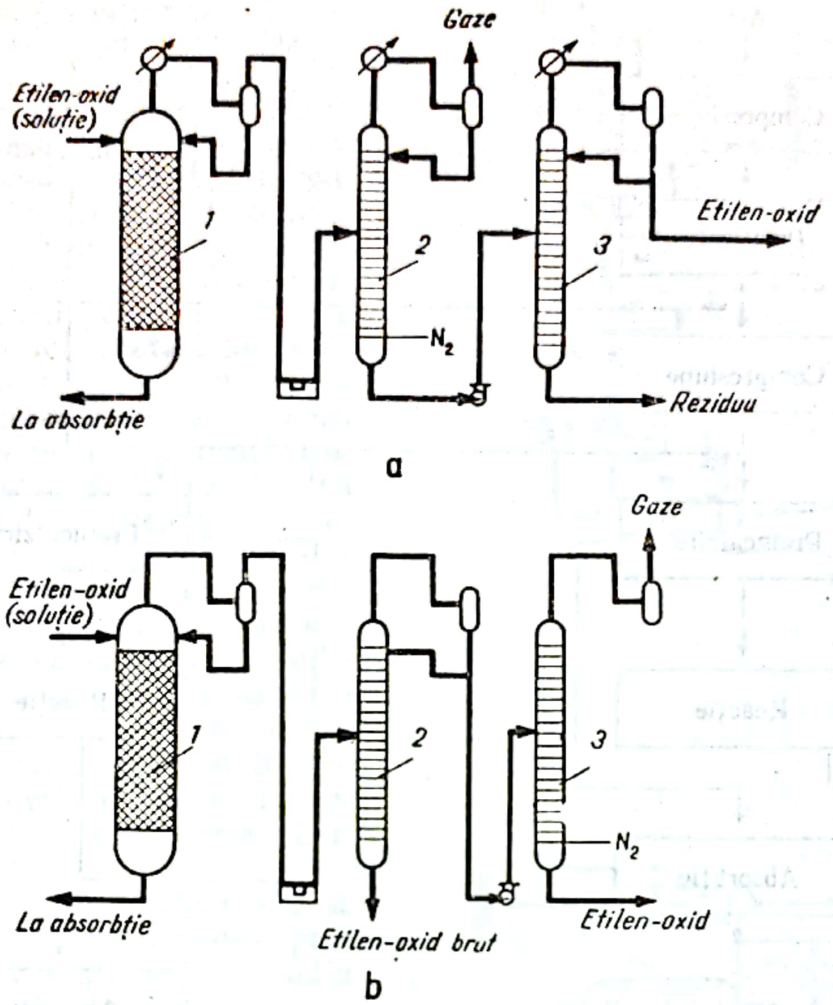
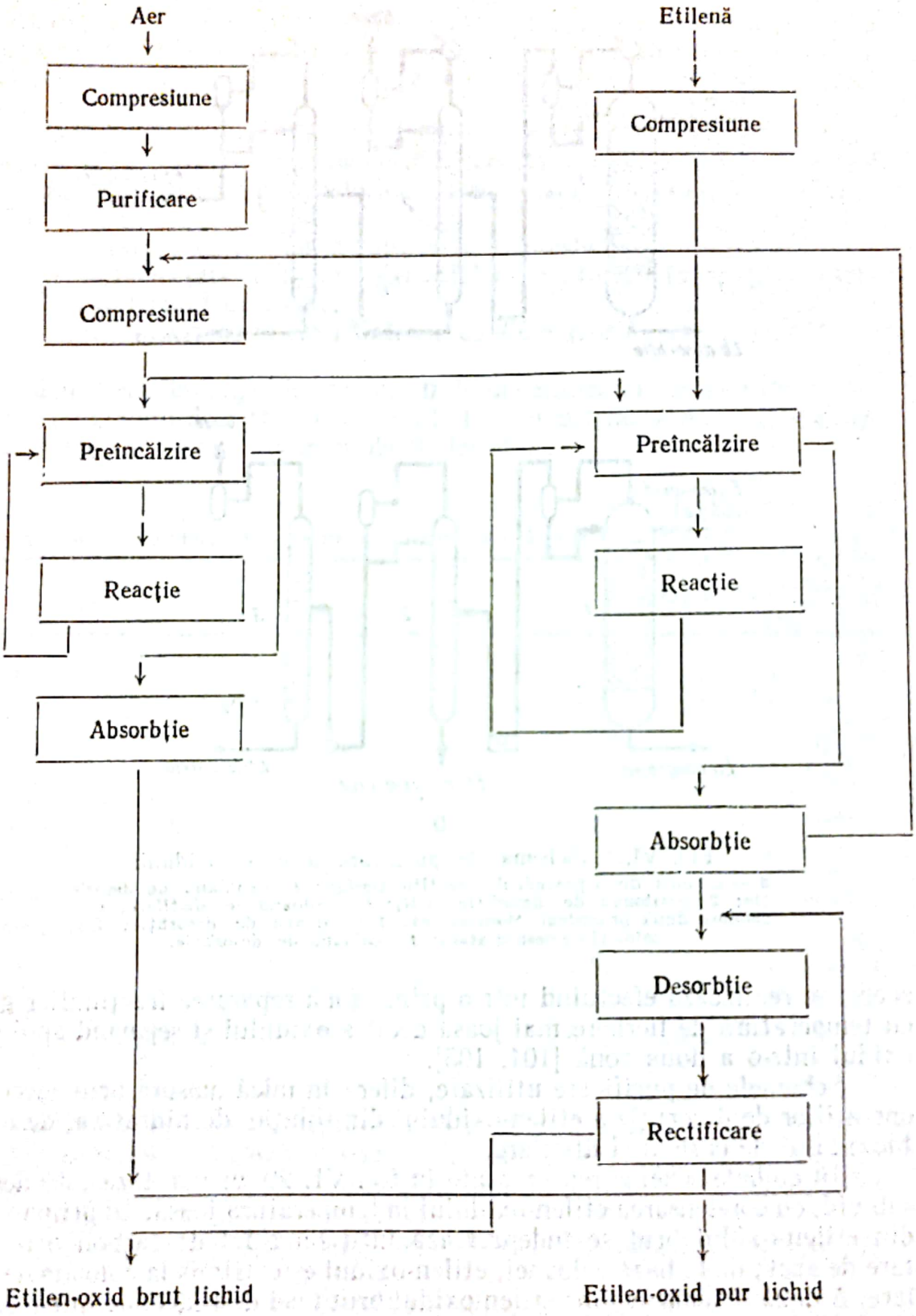


Fig. VI.20. Schema de purificare a etilen-oxidului:
a — schema după procedeul Scientific Design: *1* — coloană de desorbție; *2* — coloană de desorbție cu N_2; *3* — coloană de distilare; *b* — schema după procedeul Montecatini: *1* — coloană de desorbție; *2* — coloană de deshidratare; *3* — coloană de desorbție.

zoase, se realizează efectuînd într-o primă zonă separarea fracțiunilor gazoase cu temperatură de fierbere mai joasă decît a oxidului și separînd apoi etilen-oxidul într-o a doua zonă [104, 105].

Schemele de purificare utilizate, diferă în mică măsură prin succesiunea operațiilor de desorbție a etilen-oxidului din soluție, deshidratare, desorbție a bioxidului de carbon și distilare.

În ambele scheme reprezentate în fig. VI. 20 prima fază este desorbția sub vid, cu condensarea etilen-oxidului la temperatură joasă. În prima schemă, din etilen-oxidul brut se îndepărtează întîi bioxidul de carbon prin barbotare de azot; de la baza coloanei, etilen-oxidul este trimis la coloana de distilare. A doua schemă supune etilen-oxidul brut unei deshidratări într-o coloană. Vaporii de etilen-oxid anhidru, sînt condensați și trimiși la o nouă coloană



Scanned with OKEN Scanner

în care are loc desorbția bioxidului de carbon cu azot. De la baza coloanei de deshidratare se obține un etilen-oxid brut care conține întreaga cantitate de apă antrenată cum și produșii de condensare și, care servește la obținerea etilen-glicolului.

Conținutul în aldehide al etilen-oxidului poate fi redus de la 0,076% (ca acetaldehidă) la 0,01% prin tratare cu un schimbător de anioni slab bazic [106]. Tot pentru reducerea conținutului în acetaldehidă se dizolvă etilen-oxidul, împreună cu un glicolat alcalin, într-un poli-hidroxi-alchilen-glicol cu masa moleculară de 400, la o temperatură de 30—100°C și presiune suficientă pentru a menține faza lichidă; acetaldehida se transformă într-un compus cu temperatură de fierbere înaltă, iar etilen-oxidul se separă prin distilare [106—109].

Îndepărtarea aldehidelor se poate realiza de asemenea prin tratare cu borohidrură de sodiu la —10 ... +10°C [110].

Instalația de obținere a etilen-oxidului. Obținerea etilen-oxidului decurge după schema de la pag. 702.

Instalația pentru fabricarea etilen-oxidului este reprezentată în fig. VI.21.

Aerul, purificat prin spălare cu soluție de hidroxid de sodiu și apă, se amestecă cu gaz cald de recirculare, care conține 80% N_2 și 10% CO_2 și cu etilenă. Amestecul de reacție care conține circa 5% etilenă și 7% oxigen restul fiind constituit din

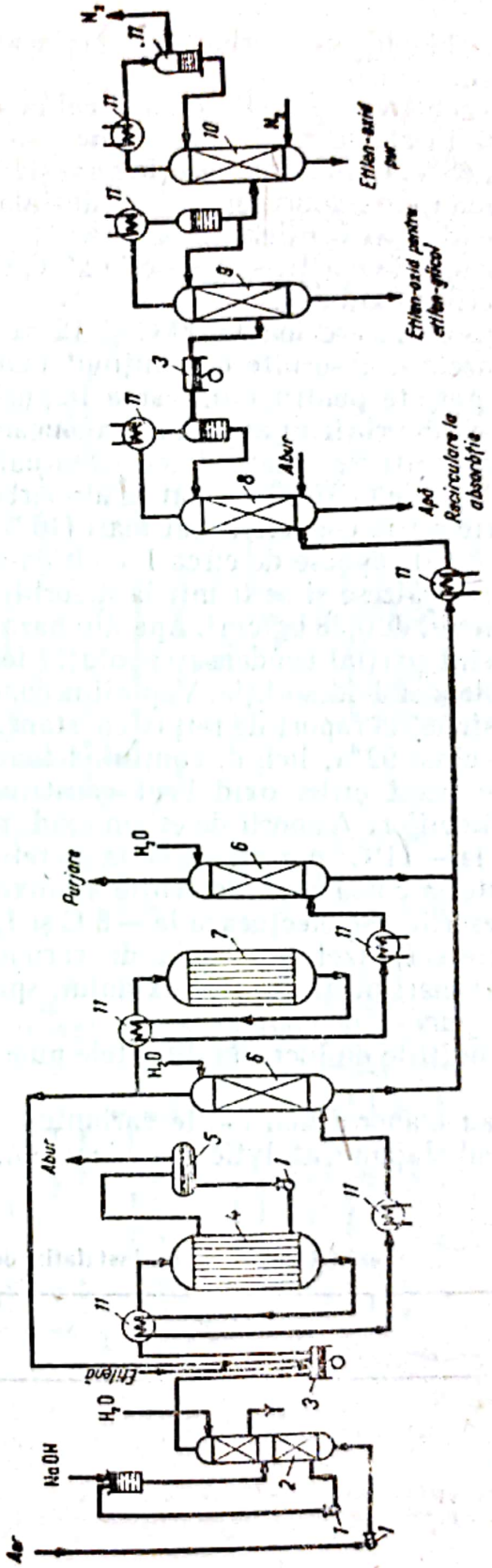


Fig. VI.21. Schema instalației de oxidare a etilenei cu aer:

1 — pompă centrifugă; *2* — coloană pentru spălarea aerului; *3* — compresor; *4* — reactor; *5* — cazan de abur; *6* — coloană pentru absorbție a etilen-oxidului; *7* — reactor secundar; *8* — coloană pentru desorbția etilen-oxidului; *9* — coloană pentru rectificarea etilen-oxidului; *10* — coloană pentru desorbția bioxidului de carbon; *11* — schimbătoare de căldură.

azot şi bioxid de carbon se preîncălzeşte la 145°C şi se trimite la reactoare.

Reactoarele — răcite cu apă caldă sub presiune — funcţionează la circa 250°C şi 15 at; se realizează o conversie de circa 22,5%, randamentul fiind de circa 65%. Căldura de reacţie serveşte la preîncălzirea produselor de reacţie şi la producerea aburului necesar instalaţiei. Gazul de reacţie, cu circa 1% etilen-oxid, mai conţine 3,5% etilenă.

Gazele de reacţie se răcesc la 20°C şi se trimit la coloana de absorbţie în apă a etilen-oxidului.

Absorbţia are loc la 20°C şi 12 at.

Gazele neabsorbite cu conţinut mare în etilenă (circa 3,6% vol.) sînt parţial purjate pentru eliminarea impurităţilor, restul fiind supus unei noi oxidări şi absorbţii în apă; după adăugare de aer, gazul rezidual al celei de a doua absorbţii se poate trece eventual din nou la un reactor secundar de oxidare şi etilen-oxidul format se absoarbe în apă. Cele două reactoare secundare lucrează la conversii mai mari (40%) dar la randamente mai mici (55%).

Soluţiile apoase de circa 1% etilen-oxid colectate din coloanele de absorţie se preîncălzesc şi se trimit la desorbţie cu abur. Coloana lucrează la 80 °C şi sub un vid de 0,38 kg/cm². Apa din baza coloanei se recirculă la absorbţie, iar vaporii sînt parţial condensaţi; soluţia formată prin condensare se recirculă în capul coloanei de desorbţie. Vaporii necondensaţi sînt comprimaţi şi redistilaţi sub presiune, la raport de reflux constant. Din baza coloanei se obţine etilen-oxid de circa 92%, lichid, conţinînd toată apa antrenată după condensările parţiale; acest etilen-oxid brut constituie materia primă pentru fabricaţia etilen-glicolilor. Vaporii de etilen-oxid rezultaţi în vîrful coloanei sînt condensaţi la —11°C; o parte serveşte ca reflux în coloana de distilare, iar restul se trimite la coloana de desorbţie a bioxidului de carbon dizolvat.

Desorbţia se efectuează la —8°C şi 1,3 kgf/cm², în curent de azot. Gazele — etilen-oxid, azot şi bioxid de carbon — sînt răcite pentru condensarea celei mai mari părţi a etilen-oxidului, spălate şi apoi evacuate. Etilen-oxidul rezultat pur se depozitează.

Condiţiile de lucru în diferitele puncte ale instalaţiei sînt date în tabela VI.12.

S-au elaborat mai multe variante industriale atît pentru folosirea aerului (procedeul Japan Catalytic Chemical Co., reprezentat în fig. VI.22, şi pro-

Tabela VI.12

Condiţii de lucru în instalaţia de obţinere a etilen-oxidului

Faza	Temperatura °C	Presiunea at
Oxidare	250	15
Absorbţie	20	12
Desorbţie	62	0,38
Rectificare vîrf	14	1,24
Desorbţia CO_2	-8	1,3

cedeul Montecatini [92]) sau a oxigenului (procedeul Scientific Design [91], reprezentat în fig. VI.23 şi procedeul Shell Development Co [93] reprezentat în fig. VI.24). După cum rezultă din schemele din fig. VI.22—VI.24, aceste variante se deosebesc între ele, din punctul de vedere al instalaţiei, numai în mică măsură.

Se menţionează că în cazul efectuării reacţiei cu oxigen, investiţiile necesare sînt mai mari decît în cazul folosirii aerului, deoarece sînt necesare investiţii suplimentare pentru instalaţii care să furnizeze oxigenul la concen-

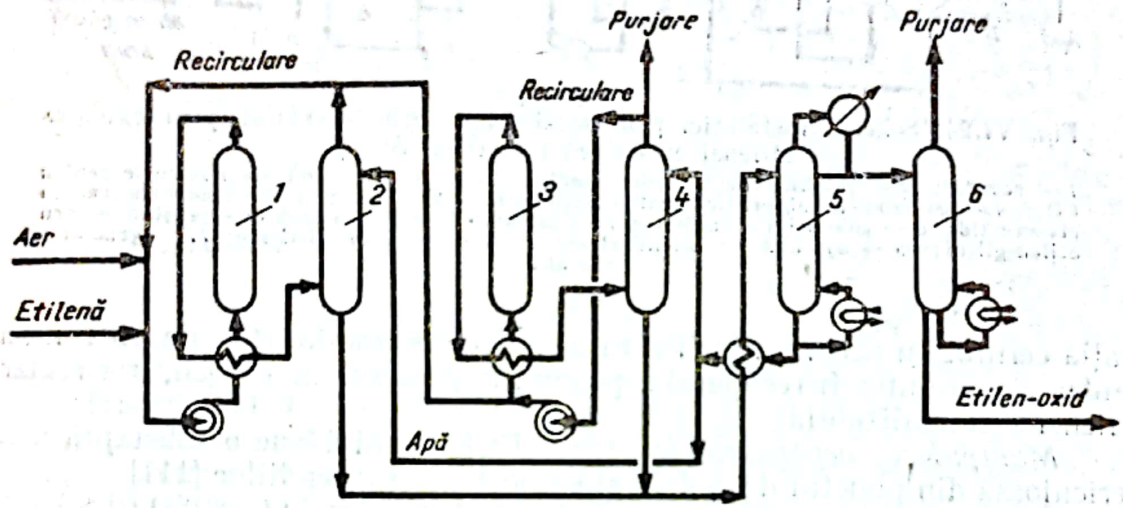


Fig. VI.22. Schema instalaţiei pentru fabricarea etilen-oxidului prin oxidarea etilenei cu aer (procedeul Japan Catalytic Chemical Co):
1 — reactor treapta I; *2* — coloană de absorbţie treapta I; *3* — reactor treapta II; *4* — coloană de absorbţie treapta II; *5* — coloană de fracţionare; *6* — coloană de desorbţie.

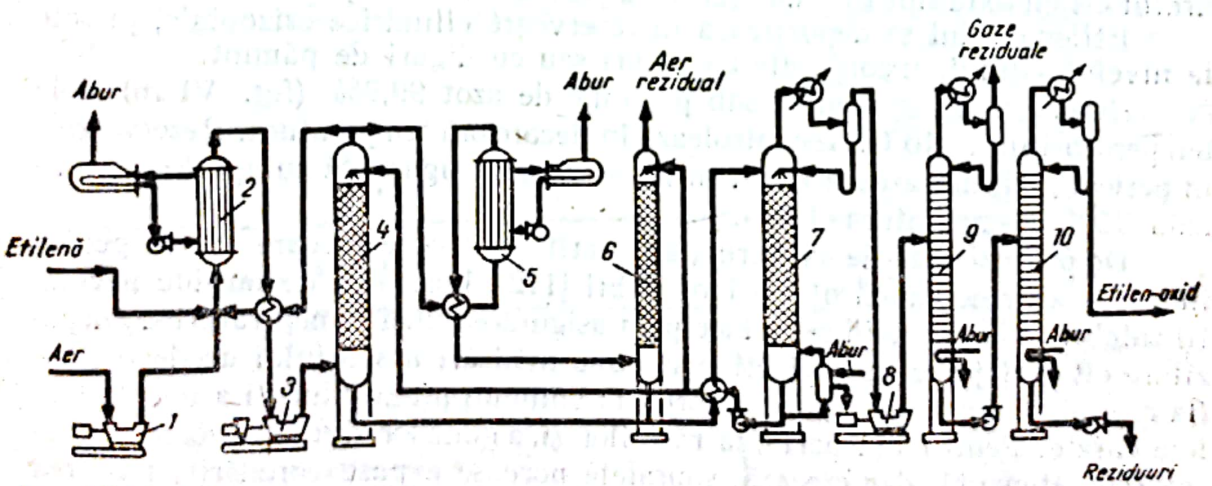


Fig. VI.23. Schema instalaţiei pentru fabricarea etilen-oxidului prin oxidarea etilenei cu aer (procedeul Scientific Design):
1 — compresor pentru aer; *2* — reactor multitubular; *3* — compresor; *4* — turn de absorbţie; *5* — reactor auxiliar; *6* — turn de absorbţie secundar; *7* — turn de desorbţie; *8* — compresor pentru etilen-oxid; *9* — coloană de desorbţie; *10* — coloană de distilare.

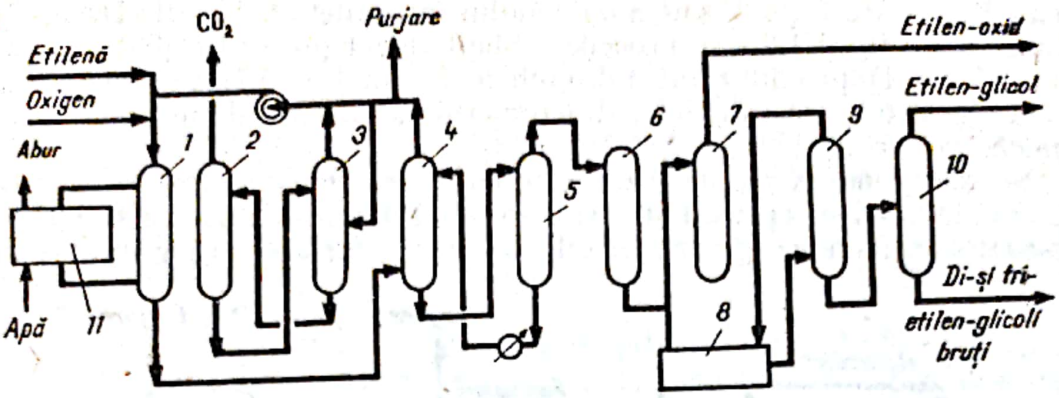


Fig. VI.24. Schema instalaţiei pentru fabricarea etilen-oxidului prin oxidarea etilenei cu oxigen (procedeul Shell):

1 — reactor; *2* — coloană de stripare pentru CO_2; *3* — coloană de absorbţie pentru CO_2; *4* — coloană de absorbţie pentru etilen-oxid; *5* — coloană de desorbţie pentru etilen-oxid; *6* — coloană de distilare; *7* — coloană de deshidratare; *8* — reactor pentru etilen-glicol; *9* — coloană de deshidratare; *10* — coloană de distilare; *11* — generator de abur.

traţia cerută. În cazul folosirii aerului etilena nereacţionată este prea diluată pentru a mai putea fi recuperată, pe cînd în procesul cu oxigen, recircularea etilenei este realizabilă.

Manipulare, depozitare, transport. Etilen-oxidul este o substanţă foarte periculoasă din punctul de vedere al exploziilor şi incendiilor [111].

Amestecurile explozive cu aer cu limite foarte largi (3—80%) (fig. VI. 25) sînt sensibile la suprafeţe încălzite. Polimerizarea iniţiată de impurităţi ca de exemplu clorura de fier, hidroxizi alcalini, amoniac, acizi etc. este însoţită de degajări mari de căldură (20 kcal/mol), ducînd la explozii şi incendii. Hidratul etilen-oxidului este de asemenea periculos.

Etilen-oxidul se depozitează în rezervoare cilindrice orizontale, plasate la nivelul solului, înconjurate cu ziduri sau cu diguri de pămînt.

Rezervoarele se menţin sub presiune de azot 99,9% (fig. VI.26) şi la temperaturi sub —10°C. Se controlează în fiecare oră temperatura. Rezervoarele în pericol se transvazează rapid în rezervoare de siguranţă cu apă (soluţie finală 15%, temperatura 12°C).

Drept material de construcţie —atît pentru rezervoare cît şi pentru instalaţie se recomandă oţelul inoxidabil [112]. Formarea de reziduu nevolatil solubil în etilen-oxid se reduce prin asigurarea unei temeperaturi de depozitare cît mai joase, a unei cît mai bune utilizări a spaţiului de depozitare (la raport minim suprafaţa rezervorului: volumul produsului) şi a unei suprafeţe curate. Pentru îndepărtarea răşinilor şi a gumelor din rezervoare, sablarea este eficientă dar creează suprafeţe poroase expuse corodării; folosirea de dizolvanţi sau acizi inhibaţi este recomandabilă, însă trebuie luate măsuri speciale de prevedere. Nu s-a reuşit inhibarea formării de reziduu care poate provoca turbiditate sau colorarea produselor finite. Pentru reziduul hidro-

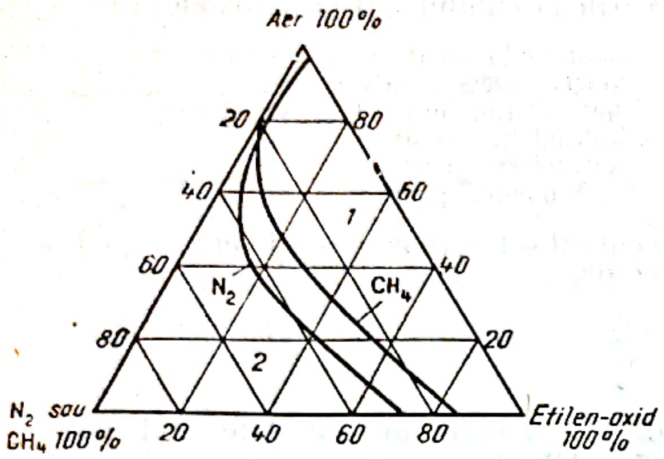


Fig. VI.25. Limitele de explozie ale etilen-oxidului în medii de azot, metan şi aer:
— amestecuri explozive; 2 — amestecuri neexplozive.

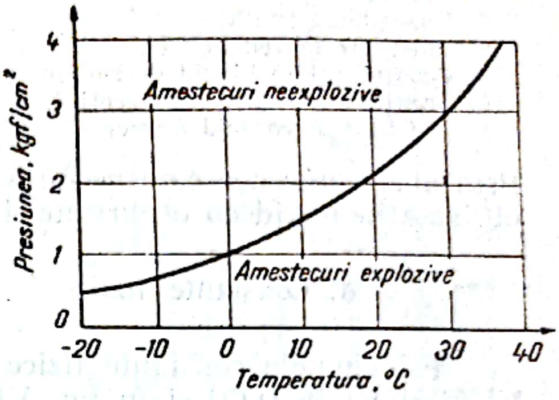


Fig. VI.26. Presiunea de serviciu minimă a rezervoarelor conţinînd etilen-oxid.

solubil din rezervoare, se recomandă spălarea cu apă caldă de 80—95°C, dar nu cu abur direct.

Transportul se face în cisterne, la maximum 25°C şi 4 at azot; pentru cantităţi mici se pot folosi recipiente cilindrice metalice pînă la 1 000 l şi 10 at cu conducte de evacuare, de degazare şi de presiune de azot pentru transvazare.

Pe lîngă pericolul de incendii şi explozii, etilen-oxidul atît sub formă de vapori cît şi sub formă de lichid este o substanţă foarte toxică pentru om. Atacă ochii, poate provoca leziuni renale; concentraţia maximă permisă în aer este de 50 p.p.m. (90 mg/m³ aer).

Pentru diferitele procedee indicii tehnico-economici sînt daţi în tabela VI.13.

Tabela VI.13

Indici tehnico-economici

Materie primă şi utilităţi	Procedeul	
	Clorhidrină	Oxidare directă
Etilenă, t/t	0,730—0,800	1,000—1,100
Clor, t/t	1,820—2,000	—
Var (100 % oxid de calciu), t/t	1,450—2,000	—
Abur, t/t	7—10	0,57
Consum de energie electrică, kWh/t	180—200	1700
Apă, m³/t	12	10
Aer, t/t	—	12
Diclor-etan	—	0,018
Argint	—	0,0006

Condiţiile uzuale de calitate ale etilen-oxidului sînt următoarele:

Concentraţia	peste 99% greut.
densitatea la 0°C	0,893—0,898 g/cm³
distilare la 760 mm Hg	99% distilă între 10,2 şi 11,2°C
conţinutul în bioxid de carbon	sub 0,02% greut.
conţinutul în aldehidă acetică	sub 0,02% greut.
aciditatea (ca acid acetic)	sub 0,008% greut.

Prin unele procedee care necesită eventual o fracţionare suplimentară [91] se obţine etilen-oxid cu o puritate de 99,9%.

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale etilen oxidului sînt date în tabelele VI.14 şi VI.16 [113] şi în fig. VI.27 — VI.29.

În literatura de specialitate sînt descrise spectrul în infraroşu [114, 118], spectrul Raman [117] şi spectrele de rezonanţă magnetică nucleară [119, 120].

Tabela VI.14

Constantele fizice ale etilen-oxidului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	44,054
Temperatura de fierbere la 740—760 mm Hg, °C	10,73
Tensiunea superficială, dyn/cm:	0,036
— la 20°C	24,3
— la 10°C	26,39
Conductibilitatea termică (vapori) la 25°C, cal/cm. 5°C	0,00002961
Căldura de formare, kcal/mol:	
— vapori	17
— lichid	23,3
Căldura de ardere la 25°C şi 760 mm Hg, kcal/mol	312,55±0,20
Entropia la 10,5°C şi 760 mm Hg, cal/cm³. grd.	57,38
Căldura de topire, cal/mol	1236,4
Căldura de vaporizare la 10,5°C şi 760 mm Hg, cal/mol	6101 ± 6
Capacitatea calorică la 34°C şi 760 mm Hg, cal/g · grd.	0,268
Temperatura de autoaprindere, °C	571
Limitele de explozie în aer la 760 mm Hg, % vol.:	
— inferioară	3
— superioară	100
Căldura de dizolvare în apă la presiune constantă, kcal/mol	1,5
Viscozitatea absolută la 0°C, cP	0,32
Indicele de refracţie, n_D^7	1,3597
Temperatura de topire, °C	−112,51
Temperatura critică, °C	192,0
Presiunea critică, at	73
Densitatea la 20°C, g/cm³	0,8697

Tabela VI.15

Presiunile de vapori ale etilen-oxidului

t, °C	p, mm Hg	t, °C	p, mm Hg
-57,0	19,5	11,6	786,5
-50,3	32,7	12,8	824,9
-43,4	50,9	30,0	1 560
-37,4	74,5	45,0	2 542
-30,4	110,6	50,0	2 967
-24,2	155,7	59,9	3 946
-18,9	207,5	69,8	5 141
-14,6	257,6	79,6	6 600
-10,5	312,7	89,5	8 319
- 7,8	352,8	97,9	10 030
- 5,8	388,2	109,8	12 720
- 3,3	431,7	119,6	15 500
0,0	493,1	129,5	18 690
2,0	537,0	139,3	22 320
5,3	615,8	149,7	26 730
7,9	682,2	159,7	31 450
9,4	722,7	169,5	36 780
10,6	756,6	179,3	42 750
11,6	768,0	189,1	49 840

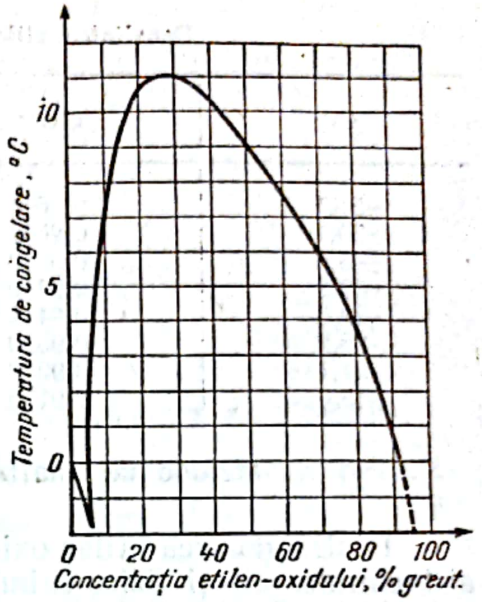


Fig. VI.27. Variația temperaturii de congelare a soluțiilor apoase de etilen-oxid în funcție de concentrație.

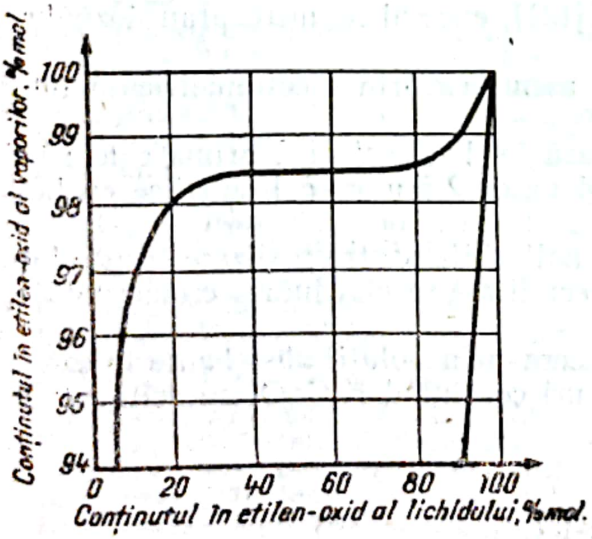


Fig. VI.28. Echilibrul lichid-vapori la presiunea atmosferică pentru sistemul etilen-oxid-apă.

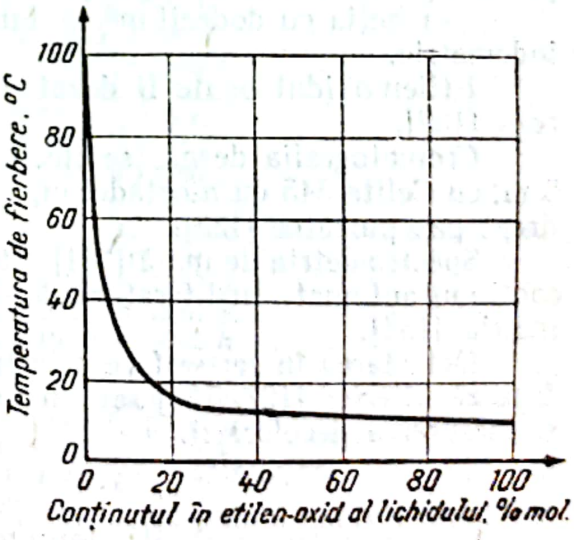


Fig. VI.29. Temperatura de fierbere a soluțiilor de etilen-oxid în apă la presiune atmosferică.

Tabela VI.16

Densitatea etilen-oxidului la diferite temperaturi

t°C	g/cm³	t°C	g/cm³
-51,1	0,9641	-9,6	0,9101
-50,1	0,9631	-5,0	0,9039
-43,4	0,9548	-0,3	0,8974
-39,2	0,9490	5,8	0,8896
-32,5	0,9411	8,0	0,8862
-26,2	0,9320	10,5	0,8826
-21,1	0,9252	20,0	0,8694
-15,0	0,9170		

e. Metode de analiză

Pentru dozarea etilen-oxidului se dispune de o gamă largă de metode, atît chimice cît şi fizico-chimice [121].

Metodele chimice se bazează pe:

— adiţia de acid halogenat cu formare de halogenohidrină, urmată de titrarea excesului de acid; se lucrează cu soluţie de $CaCl_2$ în HCl [122], $MgCl_2$ în HCl [123] sau se adiţionează HJ sau HSCN [124, 125]; se poate lucra şi în mediu neapos [126];

— oxidarea cu bicromat de potasiu [127, 128] sau cu acid periodic [129] dozîndu-se excesul de agent oxidant; cantitatea de formaldehidă formată se poate măsura fotometric [130];

— reacţia cu dodecil-mercaptan [131], excesul de mercaptan dozîndu-se iodometric.

Etilen-oxidul poate fi dozat de asemenea prin spectrometrie în infraroşu [132].

Cromatografia de gaz se efectuează în două coloane, prima coloană de 5 m, cu Celite 545 cu *n*-octadecan, a doua de 2,5 m cu gel de silice cu heliu drept gaz purtător [133].

Spectrometria de masă [121] este aplicabilă pentru realizarea controlului continuu automat. În literatura de specialitate se mai indică cronoconductometria [134].

Detectarea în aer se face prin trecere prin soluţii absorbante în care se dozează ulterior [127, 135] sau cu tuburi conţinînd $K_2Cr_2O_7$ cu acid sulfuric şi măsurarea decolorării.

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2 769 016/1956; Chem. Abstr., 51, 1957, p. 7406 *e*.
2. Brev. germ. 1 108 197/1958; Chem. Abstr., 52, 1962, p. 5933 *i*.
3. Brev amer. 3 054 807/1962; Chem. Abstr. 58, 1963, p. 2437 *g*.

4. *Grinberg, G. S.* Tr. po Him. i Him. Technol., **4**, 1961, p. 414.
5. *Zimakov, P. V., Kogan, L. M.* J. Prikl. Him., **31**, 1958, p. 613.
6. Brev. germ. 825 835/1951; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 391 *g*.
7. Brev. australian 142 908/1951; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 4014 *e*.
8. Brev. amer. 2 775 600/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8130 *e*.
9. Brev. amer. 2 775 510/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 6107 *d*.
10. Brev. amer. 2 775 601/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8130 *g*.
11. Brev. englez 767 751/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 9109 *e*.
12. Brev. sov. 167 496/1964,
13. Rev. Prod. chim., **50**, 1963, p. 454.
14. *Myszkowski, J., Zielinski, A.* Chimie et Industrie, **91**, 1964, p. 654.
15. *Domask, W. G., Kohe, K. A.* Ind. Eng, Chem., **46**, 1954, p. 680.
16. *Majewski*, J. Przem. Chem., **43**, 1964, p. 655.
17. *Janda, J.* Chem. průmysl., **14/39**, 1964, p. 346.
18. Brev. ital. 605 120/1957, Chem. Abstr. **56**, 1962, p. 1428 *g*.
19. *Tabata, M., Yosida, F., Kirgu, T.* Kogyo Kagaku Zasshi, **63**, 1960, p. 268; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 3433 *e*.
20. *Bathory. I. J.* Magyar Asvanyolaj es Foldgaz Kiserleti Intezet. Kozlemenyei, **1961**, p. 273; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 4140 *i*.
21. Brev. franc. 1 259 574/1960; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 6706.
22. Brev. germ. 1 109 658/1960; Chem. Abstr. **56** 1962, p. 8690 *i*.
23. Brev. germ. 1 109 659/1960; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 8690 *i*.
24. Brev germ. 1 093 344/1960; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 10978 *b*.
25. Brev. amer. 2 901 441/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 2632 *e*.
26. *T'eng-Ko Jen.* Chemistry (Taipeh), **1959**, p. 7; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 5605 *f*.
27. Brev. italian 553 704/1957; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 2250 *h*.
28. Brev. italian 553 705/1957; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 2250 *h*.
29. Brev. germ. 1 059 428/1959; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 23562 *d*.
30. Brev. germ. 1 068 684/1959; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 18771 *f*.
31. Brev. germ. 1 070 610/1959; Chem. Abstr., **55**, 1955, p. 19948 *b*.
32. Brev. amer. 2 825 701/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 10463 *a*.
33. Brev. amer. 2 974 150/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 25982 *f*.
34. Brev. amer. 2 985 668/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 25981 *i*.
35. Brev. japonez 3 919/1955; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 1208 *h*.
36. Brev. amer. 2 805 229/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2353 *f*.
37. Brev. amer. 2 805 207/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 4069 *e*.
38. Brev. japonez 3 859/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 5476 *c*.
39. Brev. japonez 8 862/1956; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 11944 *g*.
40. Brev. amer. 2 831 870/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p.14660 *d*.
41. Brev. japonez 9 307/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 15589 *c*.
42. *Novella, E., Periş, P., Sanchez, D. M., Lozano, V. S.* Anales real. Soc. espan. Fis. Quim. seria B, **54** B, 1958, p. 61; Chem. Abstr., **52**, 1958 p. 20109 *b*.
43. Brev. amer. 2 752 362/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 1283 *g*.
44. Brev. englez 754 593/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 3061 *c*.
45. Brev. amer. 2 773 844/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 6045 *h*.
46. Brev. amer. 2 766 261/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7425 *d*.
47. Brev. amer. 2 777 862/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8130 *a*.
48. Brev. amer. 2 764 598/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8802 *g*.
49. Brev. englez 755 218/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8803 *b*.
50. Brev, amer. 2 799 687/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 15840 *f*.
51. Brev. amer. 2 713 586/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 5730 *d*.
52. Brev. japonez 5 874/1954; Chem. Abstr., **50**, 1957, p. 7124 *f*.
53. Brev. amer. 2 709 173/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 7124 *g*.
54. Brev. englez 736 314/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p.8713 *h*.
55. *Süno, K.* Reports, Govt. Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo, **50**, 1950, p. 70; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 10073 *f*.
56. Brev. amer. 2 680 752/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 4709 *b*.

Scanned with OKEN Scanner

57. Brev. amer. 2 693 474/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 14799 *h*.
58. Brev. englez 892 381/1962.
59. Brev. amer. 2 734 906/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 13082 *d*.
60. Brev. germ. 1 124 030/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 13723 *i*.
61. *Belaia, A. A., Rubanik, M. I.* Kinetica i Kataliz, **3**, 1962, p. 201.
62. Brev. germ. 1 125 899/1962; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 7232 *g*.
63. Brev. italian 628 312/1961; Chem. Abstr., **57**, 1962, p. 6141 *h*.
64. Brev. japonez 9 259/1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 2889 *c*.
65. Brev. germ. 1 108 197/1958; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 5933 *i*.
66. Brev. germ. 1 109 659/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962. p. 8690 *i*.
67. *Twigg, G. H.* Trans. Faraday Soc., **42**, 1946, p. 284.
68. *Nault. G., Bolme, D. W., Johanson, L. N.* Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Dev., **1**, 1962, p. 285
69. *Orjechowski, A., Mac Cormack, K. E.* Canad. J. Chem., **32**, 1956, p. 388.
70. *Gorohovatski, I. B., Rubanik, M. I., Holiavenko, K.M.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **125**. 1959, p. 83.
71. *Kurilenko, Al., Kulikova, N. V., Ribakova. N. A., Temkin, M. I.* J. Fiz. Him., **32**, 1958 p. 797 şi 1043.
72. *Kurilenko, A. I., Kulikova, N. V., Baranova, L. P., Temkin. M. I.* Kinetika i Kataliz., **3**, 1962, p. 208.
73. *Bolme, D. W.* citat de Dixon, J. K., Longfield, J. E.: În *Emmett. P. H.* Catalysis, vol. VII, New York, Reinhold Publ. Corp. 1960.
74. *Boreskov, G. K., Vasilevici, L. A. Gurianova, R. N., Kerneman, V. S., Slinco, M. G., Filipova, A. G., Cesnokov, B. B.* Kinetika i Kataliz, **3**, 1962, p. 214.
75. *Wan, S.* Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 234.
76. *Andrianova, T. I., Todes, O. M.* J. Fiz. Him., **30**, 1956, p. 522.
77. *Endler, H., Mazzolini, C.* Chimica e Industria, **38**, 1956, p. 274.
78. *Mazzolini, C.* Chimica e Industria, **38**, 1956, p. 284.
79. *Mc Bee, E. T., Hass, H. B., Wiseman. P. A.* Ind. Eng. Chem., **37**, 1945, p. 432.
80. *Hayes, K. E.* Canad. J. Chem. **38**, 1960, p. 2256.
81. *Smeltzer, W. W., Tollefson, E. L., Cambron, A.* Canad. J. Chem., **34**, 1956, p. 1046.
82. *Kummer, J. T.* J. Phys. Chem., **63**, 1959, p. 460.
83. *Bond. G. C.* Catalysis by Metals, Londra, Academic Press, 1962, p. 452.
84. *Murray, K. E.* Austral. J. Res., **3A**, 1950, p. 433.
85. *Margolis, L. I., Roghinski, S. Z.* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. him. Nauk, 1956. p. 282.
86. *Margolis, L. I., Roghinski, S. Z.* Vopr. Kinetica i Kataliz. **9**, 1957, p. 107.
87. *Wilson, J. N. Voge, H. H., Stevenson, D. P., Smith, A. E., Atkins, J.* Phys. Chem., **63**, 1959, p. 463.
88. *Cherei, S. V., Holiavenko, K. M., Rubanik, M I.* Ukrain Him. J., **31**, nr. 5, 1965, p. 449–457.
89. *Enikeer, E. H., Isaev, O. V., Margolis, L. I.* Kinetika i Kataliz, **1**, 1960, p. 431.
90 *Margolis, L. I.* În: Adv. Catalysis, **14**, nr, 4, Londra, Academic Press, 1963. p. 463.
91. * * * Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963. p. 171.
92. * * * Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963, p. 173.
93. * * * Petroleum Ref., **42**, nr. 11, 1963. p. 172.
94. *Janda, J.* Chem. průmysl., **14/39**, 1964, p. 469.
95. Brev. englez 518823/1940, Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 7414.
96. *Slinco M. G.* Kinetica i Kataliz., **1**, 1960, p. 153.
97. Brev. amer. 2 785 186/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10585 *g*.
98. Brev. englez 779 102/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 18511 *d*.
99. Brev. englez 742 489/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 16836 *i*.
100. Brev. amer. 2 752 363/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 1250 *d*.
101. Brev. englez 704 227/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 1770 *e*.
102. *Ostrovski, V. E.* Kinetika i Kataliz. **3**, 1962, p. 189.
103. Brev. amer. 2 684 967/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 11005 *c*.
104. Brev. amer. 2 771 473/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7406 *d*.
105. Brev. englez 772 145/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10583 *i*.
106. Brev. amer. 2 993 916/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 452 *b*.

Scanned with OKEN Scanner

107. Brev. amer. 2 697 104/1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 1896 *e*.
108. Brev. englez 736 992/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 5758 *i*.
109. Brev. germ. 932 669/1955; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 6396 *f*.
110. Brev. englez 934 666/1961.
111. *Terlizzi, P. M., Streim, H.* Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 774.
112. *Baise, T. H.* Ind. Eng. Chem., **53**, 1961, p. 903.
113. *Malinovski, M. S.* Okisi Olefinov i ih proizvodnie, Moscova, Goshimizdat, 1961, p. 430.
114. *Lovell, C. M., White, H. F.* Appl. Spectroscopy, **13**, 1959, p. 108.
115. *Babuşkin, A. A., Gribov, L. A., Ghelman, A. D.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **123**, 1958, p. 461.
116. Spell, H. L. Analyt. Chem., 31, 1959, p. 1442.
117. *Lord, R. C., Nolin, B.* J. Chem., Phys., **24**, 1956, p. 656.
118. *Pierson, R. H., Fletcher, A. N., Gautz, E. C.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 1218.
119. *Primas, I. H., Frei, K., Günthard, H. H.* Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 35.
120. *Mortimer, F. S.* J. Mol. Spectroscopy, **5**, 1960, p. 199.
121. *Kolcina, N. A.* J. analyt. Him., **20**, 1965, p. 380.
122. *Kerckow, F. M.* J. analyt. Chem., **108**, 1937, p.249.
123. *Blouri, B., Rafi, M.* Bull. Soc. chim. France, 1961, p.1170.
124. *Jullien, J., Mousseron, M., Peyron, A.* Bull. Soc. chim. France, 1958, p. 1093.
125. *Samoilov, S. M., Andrievski, V. N., Kotliarovski, I. L.* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. him. Nauk, 1962, p. 201.
126. *Jung, G., Jleeberg, W.* Kunstoffe, **51**, 1961, p. 714.
127. *Müller, A.* Chem. Ztg., **44**, 1920, p. 513.
128. *Pokrovski, V. A., Alişina, G. P.* Zavodskaya Lab., **21**, 1955, p. 415.
129. *Kitgawa, T., Kobayashi, Y.* J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **58**, 1955, p. 519; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 15634 *e*.
130. *Critchfield, F. E., Johnson, J. B.* Analyt. Chem., **29**, 1957, p. 29.
131. *Gudzinowicz, B. J.* Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1520.
132. *Goddy, R. F., Delker, D. A.* Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 20 *B*.
133. *Amberg, C. H., Echigoya, E., Kulawic, D.* Canad. J. Chem., **37**, 1959, p. 708.
134. *Huadiakova, T. A., Nemţova, L. I., Balandina, M. A.*, J. Prikl. Him., **35**, 1962, p. 824.
135. *Wasilewski, J., Wojciechowski, J., Kubica, Z.* Chem. Technik, **17**, 1965, p. 83.

2. PROPILEN-OXID

a. Generalităţi

Propilen-oxidul este un intermediar cu utilizări numeroase atît în domeniul produşilor macromoleculari cît şi în alte direcţii.

De la propilen-oxid se prepară, prin polimerizare, polieterii utilizaţi la fabricarea poliuretanilor, care au întrebuinţări variate ca spume flexibile şi rigide, adezivi şi lacuri. În compoziţia poliuretanilor, polieterii intră în proporţie de 25—30%. De aici provine şi interesul crescînd pentru dezvoltarea continuă a producţiei de propilen-oxid. Polieterii derivaţi de la propilen-oxid au proprietăţi bune şi ca lichide de frînă.

Prin polimerizarea stereospecifică a propilen-oxidului s-au obţinut elastomeri a căror utilizare prezintă interes în unele cazuri.

Propilen-oxidul este materia primă pentru fabricarea propilen-glicolului, intermediar în sinteza poliesterilor.

Scanned with OKEN Scanner

Copolimerii propilen-oxid — etilen-oxid sînt agenţi tensioactivi neionici foarte buni.

De la propilen-oxid se mai sintetizează numeroase alte substanţe cu utilizări variate: alcanol-amine pentru detergenţi, produşi de condensare cu hidrocarburi aromatice folosiţi pentru coborîrea temperaturii de congelare a uleiurilor, produşi de condensare cu amine aromatice, ca antioxidanţi etc. Ca atare, propilen-oxidul se foloseşte ca dizolvant şi stabilizator pentru aerosoli cu insecticide pe bază de DDT, pentru protecţia derivaţilor cloruraţi, ca fungicid, erbicid, fumigant, insecticid etc.

Tabela VI.17

Producţia de propilen-oxid în unele ţări capitaliste, în t

Anul	Franţa	S.U.A.	Japonia
1960	4 600	—	—
1961	6 200	152 400	6 674
1962	9 100	165 100	13 329
1963	11 400	171 500	25 031
1964	13 300	—	34 000
1968	17 000	254 900	60 000

Recent, propilen-oxidul a devenit un intermediar important în fabricarea glicerinei sintetice, pe calea izomerizării la alcool alilic.

Producţia de propilen-oxid este în continuă creştere (tabela VI. 17) [1—4]. Utilizările propilen-oxidului în S.U.A. în anii 1960—1961 sînt date în tabela VI.18. După cum se vede, creşterea principală a producţiei provine din domeniul poliuretanilor. Sporirea producţiei s-a făcut fără investiţii deosebite de capital, prin trecerea vechilor unităţi de etilen-oxid prin clorhidrină — la producţia de propilen-oxid.

Tabela VI.18

Utilizările propilen-oxidului în S.U.A.

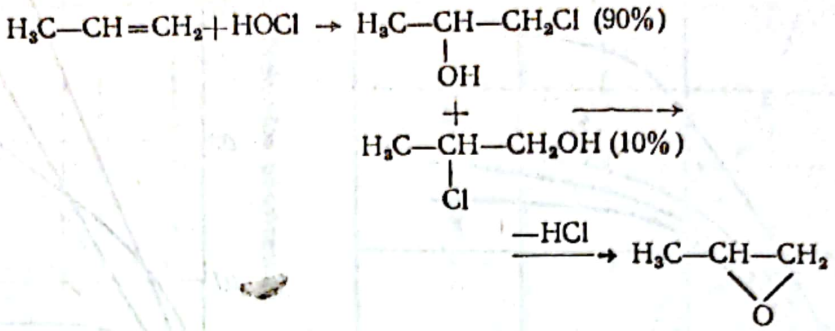
Utilizări	1960		1961	
	10^3t	%	10^3t	%
Propilen-glicol	69	51	72,5	47
Polieteri pentru spumă	34	25	47,5	31
Polieteri pentru lichide hidraulice	9,5	7,1	10	6,5
Agenţi tensioactivi	9	7	10,5	6,7
Diverse	12,5	9,9	13,5	8,8
Total	134,0	100,0	154,0	100,0

Aproape întreaga cantitate de propilen-oxid produsă industrial se bazează pe clorhidrinarea propilenei, numai mici cantităţi recuperîndu-se la oxidarea în fază lichidă a propanului şi butanului cu oxigen (circa 3 500 t/an).

Scanned with OKEN Scanner

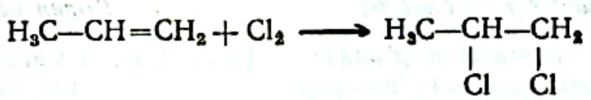
b. Posibilităţi de obţinere

Propilen-oxidul se obţine prin dehidroclorurarea propilen-clorhidrinei cei doi izomeri obţinuţi la clorhidrinarea propilenei în raportul 90 : 10 fiind dehidrocloruraţi fără izolare:

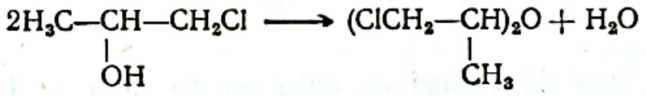


Această succesiune care va fi descrisă în detaliu mai departe este însoţită de reacţii secundare:

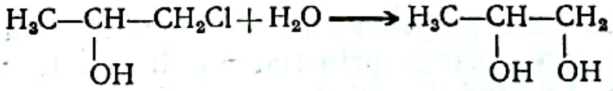
— formarea de diclor-propan, prin adiţia clorului la propilenă:



— formarea de eter clorurat:



— formarea de glicol:



Randamentul global al sintezei propilen-oxidului faţă de propilenă este de aproximativ 80%.

Procedeul fiind legat de un consum relativ mare de clor s-au căutat căi pentru oxidarea directă a propilenei la propilen-oxid în mod asemănător oxidării etilenei. Nu s-a reuşit pînă în prezent elaborarea la scară industrială a unui astfel de procedeu, problemele principale fiind izolarea propilen-oxidului din amestecurile foarte complexe rezultate şi valorificarea cantităţilor mari de produse secundare. În cele ce urmează se dau principalele rezultate obţinute pînă în prezent în această direcţie.

Oxidarea în fază gazoasă omogenă duce la un amestec complex în oxid de carbon, formaldehidă, acetaldehidă, bioxid de carbon, acizi etc.

Randamentul poate atinge pînă la 30% faţă de propilena convertită, la conversii de cîteva procente.

Separarea propilen-oxidului şi purificarea excesului de propilenă în vederea recirculării sînt dificile.

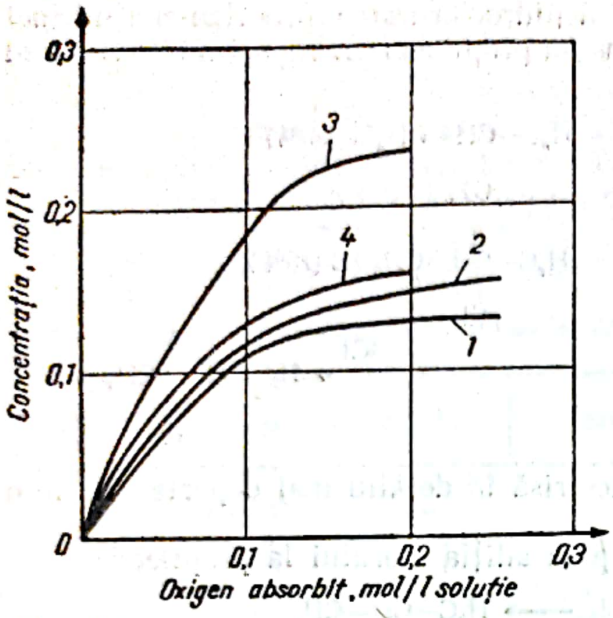


Fig. VI.30. Oxidarea directă a propilenei:
1 — propilen-oxid; *2* — propilen-glicol; *3* — propilen-oxid în prezenţă de Na_2CO_3; *4* — propilen-glicol în prezenţă de Na_2CO_3.

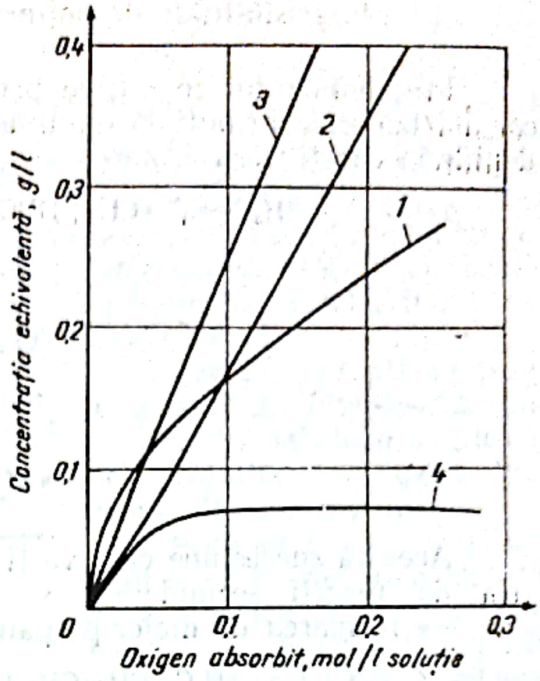


Fig. VI.31. Formarea de acizi la oxidarea propilenei:
1 — acizi în absenţa Na_2CO_3; *2* — saponificabile în absenţa Na_2CO_3; *3* — acizi în prezenţă de Na_2CO_3; *4* — saponificabile în prezenţă de Na_2CO_3.

Oxidarea în fază de vapori cu catalizatori de argint — după sistemul aplicat la etilenă — nu a dat rezultate. Se obţine în special bioxid de carbon [5—8].

Oxidarea moderată a propilenei în fază lichidă în dizolvant inert este o reacţie înlănţuită care decurge prin radicali liberi. Reacţia este amorsată cu propionaldehidă. Lucrînd în soluţie benzenică de concentraţie 4 mol/l, la 150°C, sub o presiune de oxigen de 10 at, după un timp scurt de inducţie de circa 5—7 min se obţin rezultatele reprezentate în fig. VI.30. Concentraţiile în propilen-glicol formate cresc simultan pînă la 0,12—0,14 mol/l soluţie după care nu se mai modifică. Acizii liberi şi produşii saponificabili cresc continuu, ultimii depăşind chiar concentraţia acizilor formaţi peste 0,1 mol O_2 absorbit/l soluţie.

În fig. VI.31 este reprezentată formarea acizilor la oxidarea propilenei pentru o concentraţie a propilenei în benzen de 4 mol/l. Prezenţa carbonaţilor alcalini ridică sensibil concentraţia în propilen-glicol şi reduce cantitatea de saponificabile; acizii se separă sub formă de săruri solide (formiat, acetat propionat), acizii uşori crescînd în proporţie pe măsură ce reacţia avansează. Ca produşi secundari apar derivaţi carbonilici în urme (acroleină şi acetaldehidă), produşi grei şi gaze (CO, CO_2, H_2, C_2H_4) [9].

Temperatura influenţează concentraţia în propilen-oxid obţinută (fig. VI.32) reprezentată pentru o concentraţie în propilenă de 4 mol/l, dar

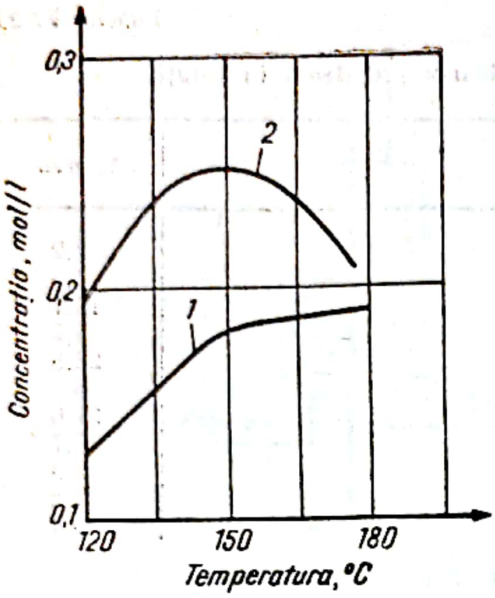


Fig. VI.32. Variația concentrației propilen-oxidului în funcție de temperatură:
1 — 0,10 mol oxigen/l soluție; *2* — 0,15 mol oxigen/l soluție.

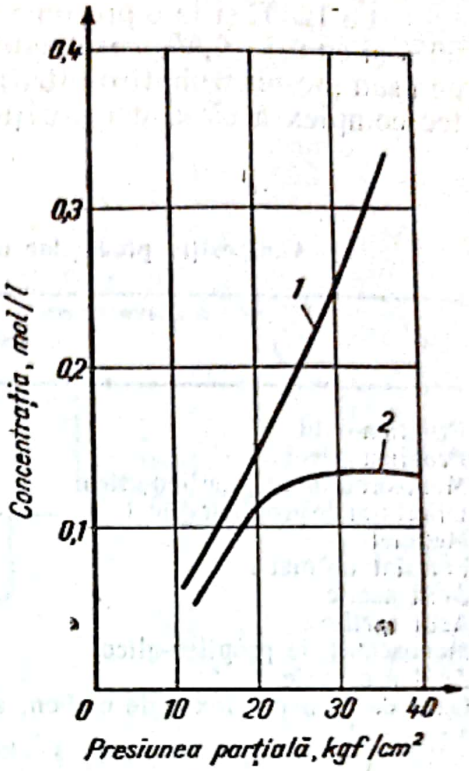


Fig. VI.33. Variația concentrației propilen-oxidului și a propilen-glicolului în funcție de presiunea parțială a propilenei:
1 — propilen-oxid; *2* — propilen-glicol.

efectul depinde și de viteza de absorbție a oxigenului; la creșterea acestei viteze și a temperaturii are loc și mărirea conținutului în produși secundari în special în acizi. Creșterea presiunii parțiale a propilenei duce la creșterea conținutului în propilen-oxid, conținutul în propilen-glicol rămînînd aproape constant de la o anumită presiune parțială a propilenei (fig. VI.33). Selectivitatea formării propilen-oxidului se menține la 25% la presiuni parțiale de peste 22 kg/cm² (tabela VI.19); la presiuni de 22—28 kg/cm² se constată un randament maxim în propilen-oxid și propilen-glicol.

Tabela VI.19

Oxidarea directă a propilenei

Presiunea parțială a etilenei, kgf/cm²	11,8	22,8	28,3	33,2
Selectivitatea, %:				
— propilen-oxid	15,5	26,0	25,0	25,0
— propilen-glicol	11,2	17,6	16,1	9,2
— totală	26,7	43,6	41,1	34,2

La 120°C şi la o presiune a oxigenului de 20—40 at, în soluţie de benzen 50% şi cu 0,1—0,5% catalizator (săruri de cobalt, oxizi de cupru sau de mangan sau azo-*bis*-izobutiro-nitril), conversia atinge 36% cu formarea unui amestec complex a cărui compoziţie este dată în tabela VI.20 [10].

Tabela VI.20

Compoziţia produşilor de reacţie la oxidarea propilenei în soluţie

Compoziţia	% greut.
Propilen-oxid	8,2
Propilen-glicol	3,9
Monoformiat de propilen-glicol	10,7
Diformiat de propilen-glicol	5,2
Metanol	26,8
Formiat de metil	8
Acid acetic	21,6
Acid acrilic	3,7
Monoacetat de propilen-glicol	2,3
Acid propionic	0,2
Oxid de carbon, bioxid de carbon, apă	9,4

Separarea propilen-oxidului din aceste amestecuri este foarte dificilă printre alte incoveniente, formiatul de metil care apare printre produşii secundari are o temperatură de fierbere apropiată.

Deşi cercetările au demonstrat complexitatea amestecurilor rezultate la oxidarea directă, cu dificultăţi de separare şi randamente mici, s-au făcut numeroase propuneri pentru procedee de oxidare directă [11—13]. Nu se cunosc încă aplicaţii industriale ale diferitelor variante.

Se propun astfel folosirea de dizolvanţi inerţi-benzen sau *terţ*-butilbenzen la 180°C, într-un reactor cu agitare foarte eficace (600—800 rot/min). Se lucrează la 50 at, cu randamente în propilen-oxid de 18—20%; amestecul de reacţie conţine în special propilen-glicol ca atare şi sub formă de esteri şi acizi, cum şi cantităţi mari în oxizi de carbon. Schema unei astfel de istalaţii este reprezentată în fig. VI.34 [14].

Se mai propune drept dizolvant ftalatul de metil, cu propionat de mangan drept catalizator. Raportul molar oxigen: propilenă: propan este de 1 : 1 : 1; condiţia principală constă în menţinerea unei concentraţii minime în propilen-oxid şi apă în soluţie [15] care se realizează prin separarea lor continuă şi recircularea reactanţilor şi a dizolvantului. Pentru asigurarea unui contact intim între reactanţi şi catalizator, se propune şi un reactor care conţine dizolvantul cu temperatură de fierbere înaltă şi catalizatorul fin divizat. Gazele (propilenă cu 21% oxigen), la 160—200°C, se introduc cu viteză mare printr-o duză pe la partea inferioară a reactorului. Se obţin conversii de 30—40%, lîngă 70—80% propilen-oxid se obţine şi acroleină [16].

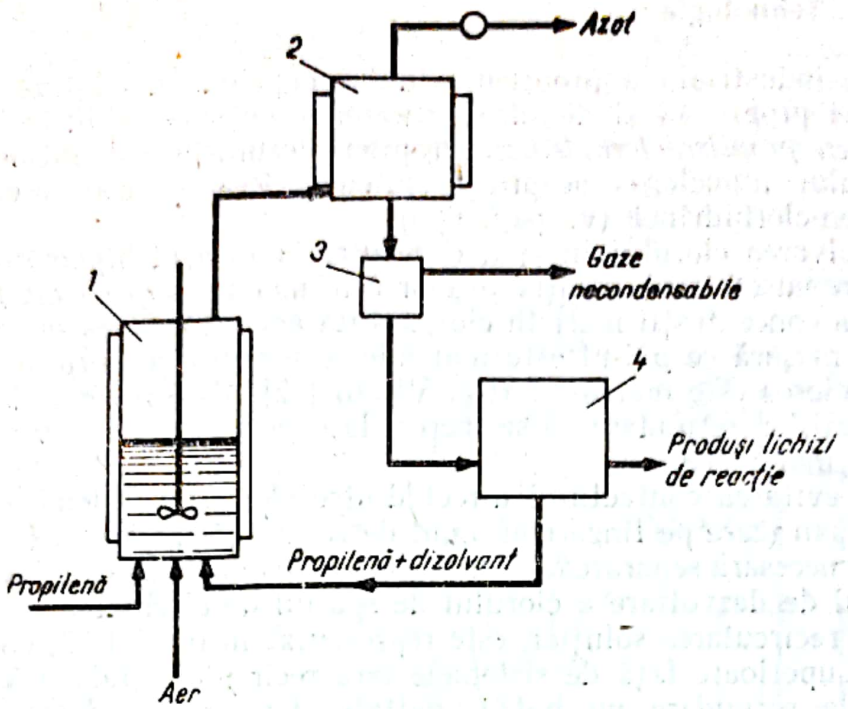


Fig. VI.34. Schema oxidării directe a propilenei:
1 — vas de reacţie; *2* — condensator; *3* — separator; *4* — vas de separare.

Într-o variantă asemănătoare procedeului Wacker, de oxidare a olefinelor, se încearcă oxidarea în trepte a gazelor cu conţinut în olefine. În prima treaptă se realizează complexul olefină-sare cuproasă, iar în a doua treaptă complexul este oxidat la 50—200 at şi 200—400°C; olefinele trec în oxizi iar clorura cuproasă în oxiclorură, regenerată cu acid clorhidric. Oxizii olefinelor se separă prin distilare (fig. VI.35) [17].

3) Epoxidarea cu acid peracetic în soluţie acetică la 25°C, decurge greu, propilena fiind greu de epoxidat. Constanta de viteză este de $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ faţă de $92{,}0 \cdot 10^{-3}$ pentru izobutilenă [18, 19].

Condiţiile de lucru sînt periculoase; se lucrează la 60—90°C, la 70 at, cu exces mare în propilenă, în tuburi lungi de 3—6 m, cu secţiuni foarte mici (0,5—0,6 cm²). Randamentele sînt de 45—85% [20, 21].

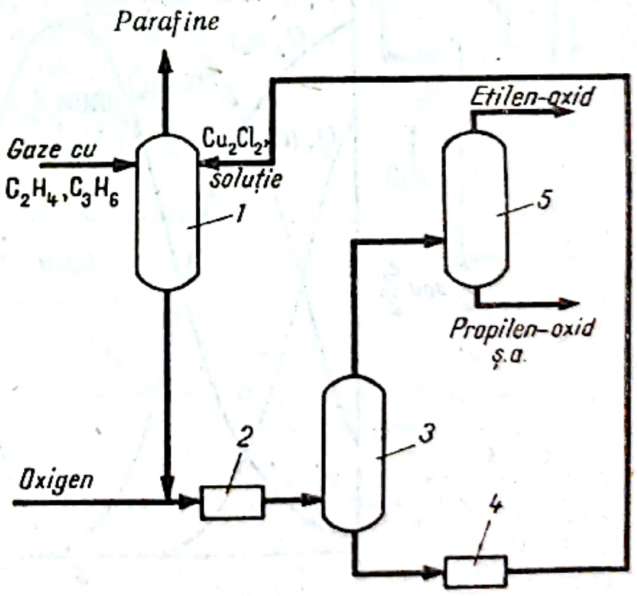


Fig. VI.35. Obţinerea în două trepte a oxizilor de olefine:
1 — absorber; *2* — reactor; *3,5* — coloane de distilare; *4* — regenerator cu Cu_2Cl_2.

c. Tehnologie

Sinteza industrială a propilen-oxidului cuprinde două faze distincte: clorhidrinarea propilenei şi dehidroclorurarea propilen-clorhidrinei.

Obţinerea propilen-clorhidrinei. Propilen-clorhidrina se obţine prin acţiunea acidului hipocloros asupra propilenei. Reacţia este asemănătoare sintezei etilen-clorhidrinei (v. pag. 680).

La dizolvarea clorului în apă, concentraţia în acid hipocloros este cu atît mai mare cu cît concentraţia în clor este mai mică şi cu cît *p*H-ul este mai mare. La concentraţii mari în clor, acesta apare mai ales sub formă moleculară. Pe măsură ce *p*H-ul este mai mic, concentraţia clorului sub formă de acid hipocloros este mai mică (fig. VI.36) [22]. Este necesar deci, pentru evitarea reacţiilor secundare, să se lucreze la concentraţii relativ mici în clor şi la *p*H cît mai mare.

Pentru evitarea contactului direct dintre clor şi propilenă, cu formare de diclor-propan (care pe lîngă consumul de reactanţi extrage şi clor din faza apoasă), este necesară separarea — eventual chiar în aceeaşi coloană de reacţie — a spaţiului de dezvoltare a clorului de spaţiul de clorhidrinare. Un astfel de aparat cu recircularea soluţiei, este reprezentat în fig. VI.37, obţinîndu-se randamente superioare faţă de sistemele fără recirculare (tabela VI.21).

Reacţiile secundare nu pot fi evitate, formarea acidului hipocloros fiind o reacţie de echilibru şi existînd permanent clor molecular. Un exces de circa 10% propilenă faţă de clor este suficient.

Se urmăreşte îndepărtarea diclor-propanului format în reacţia secundară prin antrenarea cu gaz, deoarece diclor-propanul, fiind un dizolvant

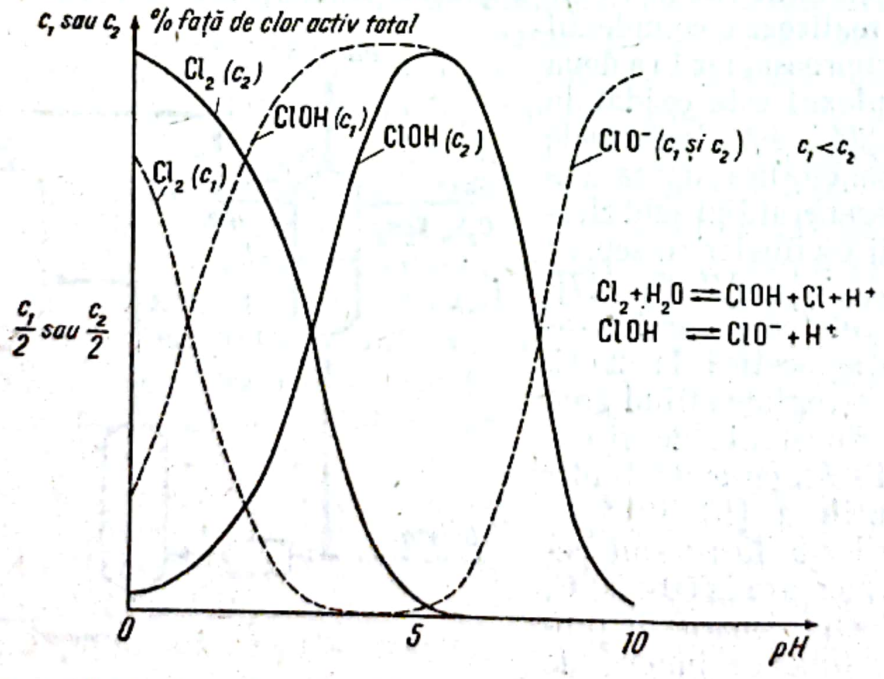


Fig. VI.36. Repartiţia clorului activ a soluţiilor de acid hipocloros în funcţie de *p*H şi de concentraţia totală:
c_1 — linia întreruptă; c_2 — linia continuă.

Tabela VI.21

Randamente obţinute la operaţia de clorhidrinare

Randamentul, %	Coloană cu două zone distincte	Coloană unică fără recirculare
C_3H_7OCl	87,5	69,2
$C_3H_6Cl_2$	11,0	21,6
Eter diclor-izopropilic	1,5	9,2

bun atît pentru propilenă cît şi pentru clor, duce la transferul reacţiei din soluţia apoasă (formarea de clorhidrină) în fază organică (formare de produşi secundari). Concomitent are loc o micşorare a dispersiei gazelor în faza lichidă [23].

Diclor-propanul care are temperatura de fierbere la 760 mm Hg de 96,8°C nu poate fi îndepărtat prin ridicarea temperaturii de reacţie la 50—60°C, deoarece se intensifică reacţiile secundare. La 30—35°C, pentru a obţine o soluţie cu 50—70 g/l clorhidrină, concentraţia de inert în gazul de alimentare pentru a antrena diclor-propanul trebuie să fie de peste 50% [24]. Inertul poate fi CH_4, C_2H_6, C_3H_8 sau se poate lucra cu exces mare de propilenă care se recirculă. Efectul favorabil al excesului de propilenă reiese din tabela VI.22 întocmită pentru temperatura de 35—43°C, concentraţia C_3H_7OCl 6%, viteza de alimentare cu clor 47 g/h, concentraţia propilenei 81% [25]. Raportul C_3H_7OCl : HCl tinde spre valoarea teoretică 1, pe măsură ce excesul de propilenă creşte. Nu se poate depăşi în acelaşi timp

Tabela VI.22

Dependenţa randamentului de excesul de propilenă

Raportul molar $Cl_2 : C_3H_6$	Raportul molar C_3H_7OCl : HCl	Randamentul faţă de clor, %
1 : 1	0,760	63
1 : 1,3	0,800	72
1 : 1,5	0,792	72
1 : 2	0,815	86
1 : 2,2	0,902	85
1 : 2,4	0,905	79
1 : 2,5	0,908	91
1 : 3,2	0,960	93,5
1 : 3,8	0,960	99
1 : 4,1	1,0	99

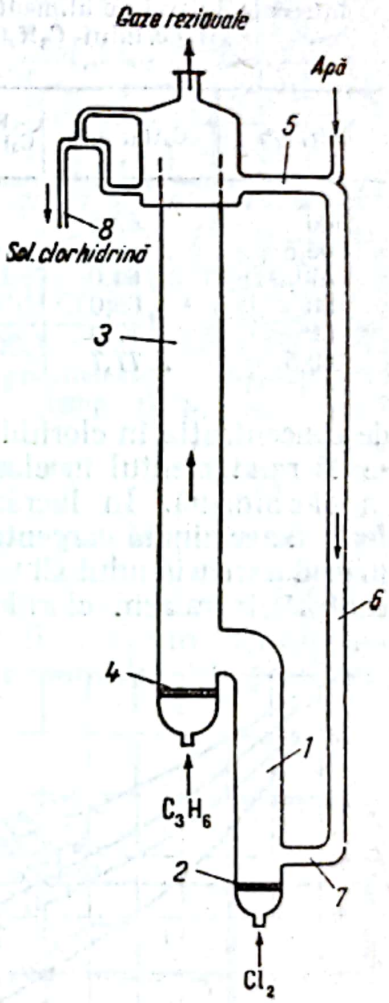


Fig. VI.37. Reactor pentru clorhidrinarea propilenei:

1 — zona de formare a HOCl; *2,4* — plăci pentru distribuţia clorului, respectiv a propilenei; *3* — zona de formare a propilenclorhidrinei; *5* — conductă pentru evacuarea soluţiei de clorhidrină spre recirculare; *6* — conductă de recirculare; *7* — conductă pentru introducerea soluţiei recirculate; *8* — conductă pentru evacuarea soluţiei de propilenclorhidrină spre hidroliză.

o concentraţie de 0,5 g/l clor la introducerea propilenei pentru a nu depăşi concentraţia limită admisă de clorhidrină în mediul de reacţie.

Pe măsură ce se măreşte viteza gazelor, valoarea raportului $C_3H_7OCl:HCl$ scade (tabela VI.23). Temperatura procesului depinde de debitul reactanţilor, în condiţii adiabatice.

Tabela VI.23

Influenţa vitezei de alimentare cu clor, asupra raportului $C_3H_7OCl : HCl$

Clor, g/h	C_3H_6, g/h	Raportul $C_3H_7OCl : HCl$	Temperatura, °C
46	62,8	0,975	34
46,5	63,3	0,953	35
47	64,0	0,965	35
50	68,0	0,870	37
59	77,0	0,828	37
60,5	77,7	0,815	43

Concentraţii în clorhidrină prea mari în mediu de reacţie, favorizează reacţiile secundare, care se pot urmări prin creşterea concentraţiei în acid clorhidric.

La depăşirea a 70 g/l apar şi oxidări cu formare de compuşi aldehidici şi cetonici — concentraţia în acid clorhidric crescînd foarte mult. În fig. VI.38 este reprezentată variaţia excesului de acid clorhidric $\frac{[HCl]-[C_3H_7OCl]}{[C_3H_7OCl]}$ funcţie de concentraţia în clorhidrină; în fig. VI.39, pentru aceleaşi condiţii de lucru, se dă randamentul în clorhidrină raportat la clor, în funcţie de concentraţia în clorhidrină. În lucrările respective, concentraţia acidului clorhidric a fost determinată argentometric, iar concentraţia în propilen-clorhidrină prin dozarea ionului Cl^- total după hidroliză alcalină totală şi scăderea concentraţiei în acid clorhidric. Această concentraţie a fost corectată, consi-

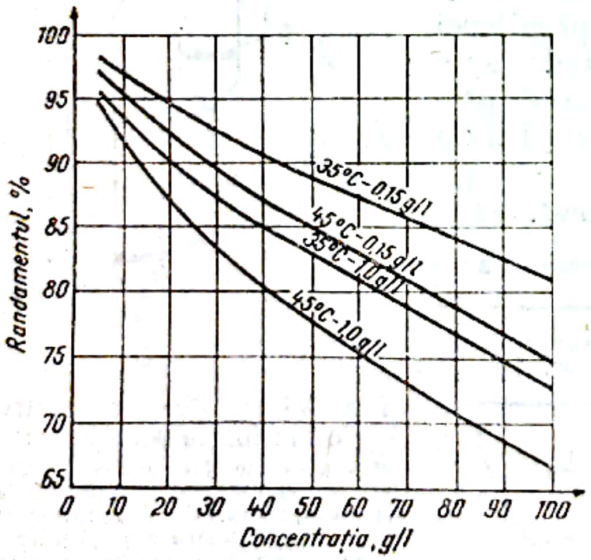


Fig. VI.38. Randamente în clorhidrină faţă de clor, la diferite concentraţii în clorhidrină, corectate după excesul de acid clorhidric (la diferite concentraţii în clor).

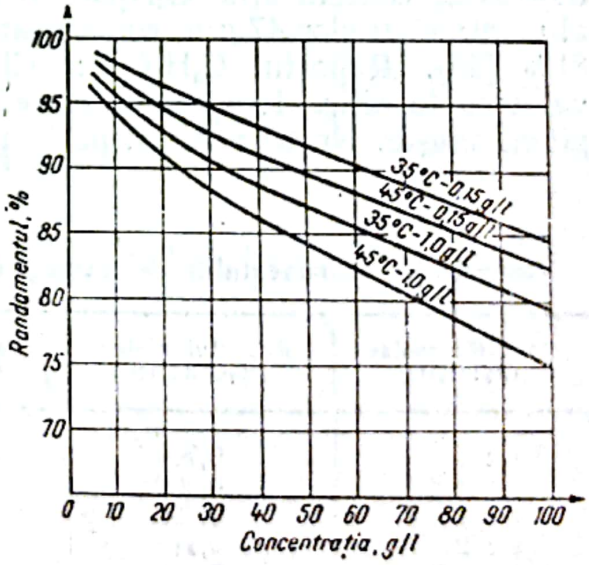


Fig. VI.39. Randamente în propilen-clorhidrină faţă de clor în funcţie de concentraţia în clorhidrină.

derîndu-se că pentru cazul limită tot excesul de ioni de Cl^- peste cel format stoechiometric din reacţie ar proveni din diclor-diizopropil-eter prezent în soluţie apoasă, alături de clorhidrină. Acest randament corectat este reprezentat în fig. VI.40; cum aceasta nu este singura reacţie secundară, ci au loc şi oxidări etc., randamentele reale, intermediare între cele reprezentate în fig. VI.39 şi VI.40, sînt puţin diferite. Rezultă că este util să se lucreze la temperaturi de circa 35°C şi la concentraţii de circa 50 g/l clorhidrină.

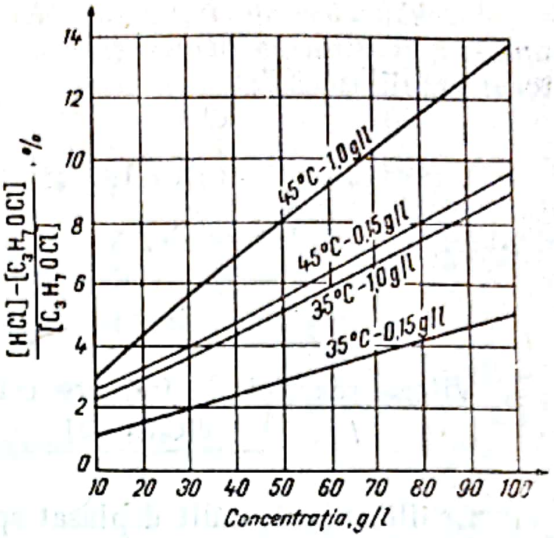


Fig. VI.40. Variaţia raportului $\frac{[HCl] - [C_3H_7OCl]}{[C_3H_7OCl]}$ în funcţie de concentraţia de propilen-clorhidrină, la diferite temperaturi.

Datorită formării unui azeotrop cu temperatura de fierbere de 95,4°C şi cu un conţinut în apă 45,8%, care se separă în faze la răcire (stratul inferior are 80—85% propilen-clorhidrină), obţinerea propilen-clorhidrinei concentrate este relativ uşoară.

Faţă de etilenă, viteza de clorhidrinare a propilenei este ceva mai mare, respectiv 1,2 : 1 [26].

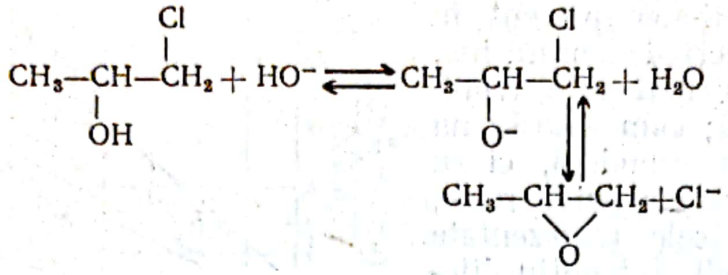
Deşi lipsesc date experimentale complete se poate presupune că în ultimă instanţă, viteza de reacţie este controlată de factorii care determină viteza de transfer de masă (tensiunea superficială, viscozitatea, mărimea şi densitatea bulelor, viteza de difuziune a gazelor dizolvate în lichid) şi nu de viteza reacţiei chimice. Parametrii optimi ai clorhidrinării propilenei sînt daţi în tabela VI.24.

Tabela VI.24

Parametrii optimi ai clorhidrinării propilenei

Parametrul	Valoarea
Viteza de introducere a clorului, l/l.h.	22,5
Raportul molar propilenă : clor	1,5
Concentraţia clorhidrinei în soluţie, mol/l	0,75
Raportul de recirculare al lichidului, l/l	51
Productivitatea aparatului, mol/l · h	0,92
Randamentele, % mol.	
— clorhidrină	90
— diclor-propan	5
— aldehide clorurate	2
— eteri cloruraţi	1
— clor redus	2

Dehidroclorurarea propilen-clorhidrinei. Formarea propilen-oxidului din propilen-clorhidrină prin acţiunea alcaliilor poate fi reprezentată prin următorul echilibru [27]:



Viteza reacţiei de formare este dată de ecuaţia:

$$-\frac{d[C_3H_7OCl]}{dt} = K_1[C_3H_7OCl]\ [OH^-]$$

Echilibrul este mult deplasat spre dreapta şi deplasarea este accentuată de îndepărtarea, prin antrenare, a propilen-oxidului pe măsură ce se formează sau prin reacţii care duc la formarea glicolilor. Prin utilizarea unui exces de var (de obicei se foloseşte o pastă de var cu circa 10% CaO; cantitatea de pastă se ia în exces cu circa 20% peste cea teoretică), concentraţia de ioni OH^- rămîne practic constantă (tabela VI.25) astfel încît reacţia poate fi apreciată ca de ordinul pseudoîntîi. Viteza de hidroliză este de aproximativ 20 de ori mai mare decît cea a etilen-clorhidrinei [28]. Cei doi izomeri dau propilen-oxid cu acelaşi randament (84—85%) [29].

Tabela VI.25

Solubilitatea CaO în soluţie 5% clorură de calciu

t, °C	g CaO/100 g dizolvant
40	0,116
60	0,102
80	0,094
100	0,091

Izomerul α, 1-clor-2-propanolul, în exces, reacţionează mai rapid. Prezenţa hidroxidului de magneziu în laptele de var este nedorită, deoarece în acest caz se formează propionaldehidă, ca rezultat al dehidroclorurării izomerului (şi nu prin izomerizarea propilen-oxidului [30]).

Parametrii optimi ai obţinerii propilen-oxidului sînt daţi în tabela VI.26.

Tabela VI.26

Parametrii optimi ai dehidroclorurării propilen-clorhidrinelor

Parametrul	Valoarea
Raportul $Ca(OH)_2$: clorhidrină	1,2:1
Presiunea, at	1
Temperatura, °C	100
Căldura necesară pentru 1 mol clorhidrină, kcal/mol	550
Concentraţia produsului de reacţie, %	20
Randamentul, % mol	
— propilen-oxid	91
— cetone	2
— propilen-glicol	7

Tehnologia obţinerii propilen-oxidului. Deşi datorită diferenţelor de viteze de reacţie între etilenă şi propilenă se poate folosi amestecul etilenă-propilenă [31], în general se lucrează cu propilenă cu puţine impurităţi olefinice.

În acest proces nu este necesară o propilenă de înaltă puritate: este suficient un produs cu un conţinut în propilenă de peste 90% şi cu o concentraţie cît mai mică în alte olefine (maximum 0,02%). Pentru evitarea circulării de gaz inert se preferă o propilenă de 95—99%.

Condiţiile de calitate ale propilenei sînt următoarele:

Puritatea, % greut.	90—99,5
Conţinutul în hidrocarburi saturate C_2/C_3, % greut.	10—0,5
Limita maximă pentru impurităţi, p.p.m.:	
— acetilenă	10
— alte olefine şi diolefine	10
— CO_2 şi CO	10
— sulf	5

Reactorul de clorhidrinare are două zone distincte de reacţie [32], suprapuse, prin care circulă soluţia de clorhidrină, cu posibilitatea recirculării unei părţi din soluţie. În alte tipuri de reactoare, zonele de reacţie sînt separate prin utilizarea a două coloane (fig. VI. 41).

Reactorul de dehidroclorurare este vertical sau orizontal, cu pereţi separatori, asemănători celui folosit în mod uzual la fabricarea etilen-oxidului (fig. VI.42).

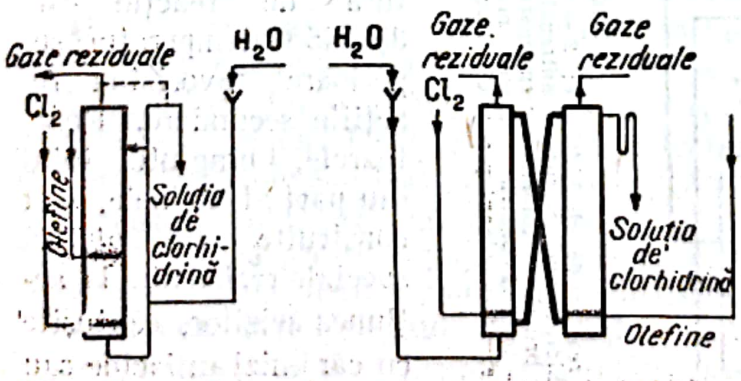


Fig. VI.41. Scheme de reactoare pentru clorhidrinarea olefinelor.

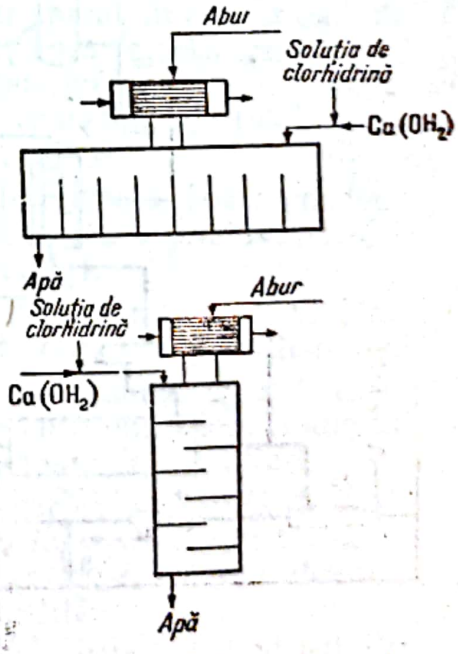


Fig. VI.42. Scheme de reactoare pentru sinteza propilen-oxidului.

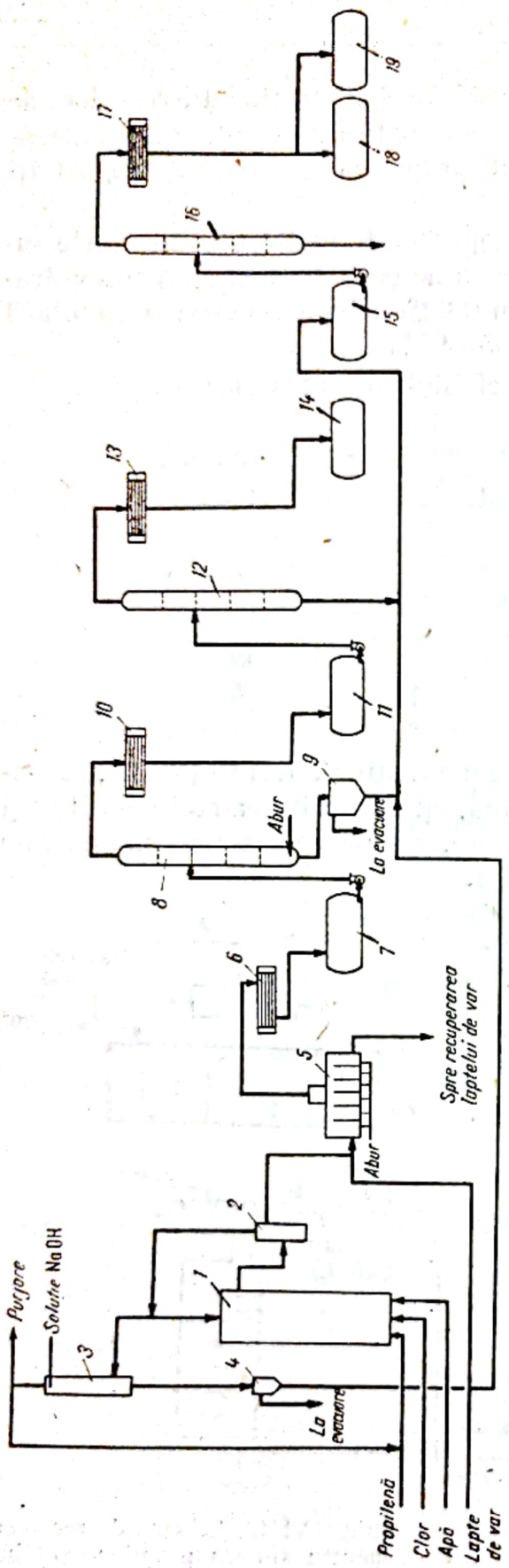


Fig. VI.43. Schema instalației pentru fabricarea propilen-oxidului:

1 — reactor de clorhidrinare; *2* — separator de gaze; *3* — vas pentru neutralizarea clorului din gazele de circulație; *4* — separator de hidrocarburi clorurate antrenate; *5* — reactor de dehidroclorurare; *6, 10, 13, 17* — condensatoare; *7* — rezervor pentru propilen-oxid brut; *8* — coloană pentru separarea fracțiunilor grele; *9* — separator apă-fracțiune grea; *11* — rezervor pentru propilen-oxid distilat; *12* — coloană pentru separarea propilen-oxidului pur; *14* — rezervor pentru propilen-oxid pur; *15* — rezervor pentru produse secundare brute; *16* — coloană pentru distilarea discontinuă a produselor secundare; *18* — rezervor pentru diclor-propan; *19* — rezervor pentru di(clor-izopropil)-eter.

În fig. VI. 43 este reprezentată schema unei instalații industriale pentru fabricarea propilen-oxidului.

Propilena gazoasă, amestecată cu gaz de recirculare, este introdusă împreună cu apa și clorul gazos în reactorul de clorhidrinare. Evitarea contactului dintre propilenă și clorul gazos—conducînd la produse secundare — se realizează fie prin prepararea separată a soluției de clor în apă, fie prin asigurarea unei distanțe corespunzătoare între admisia propilenei și cea a clorului.

Propilena se ia într-un exces de 25—30% față de clor, iar debitul total de reactant se alege astfel încît concentrația finală a propilen-clorhidrinei să nu depășească 7—8%. Temperatura de reacție este 35—45°C, temperaturi superioare favorizînd reacțiile secundare. Reactoarele, umplute total sau parțial cu inele, sînt construite din oțeluri speciale rezistente la acțiunea acizilor, căptușite cu cărămizi antiacide sau cu cauciuc.

Scanned with OKEN Scanner

Reactorul de clorhidrinare are raportul înălțime: diametru de 6—7 și lucrează la o încărcare de circa 0,3 t propilenă/m².h.

Gazele nereacționate colectate din reactor și din separator sînt neutralizate prin spălare cu o soluție de hidroxid de sodiu, separîndu-se și o parte din produsele grele secundare. O parte din gazele din care s au îndepărtat produsele clorurate prin adsorbție cu cărbune activ sînt purjate, iar restul se recirculă.

Soluția acidă de clorhidrină este trimisă la hidroliză după amestecare cu un exces de 10% lapte de var. În reactorul de hidroliză temperatura de reacție crește prin injectare de abur de la 90 la 102°C, evitîndu-se spumarea excesivă; astfel se antrenează imediat și propilen-oxidul format, instabil în mediu alcalin. Conținutul de MgO în var trebuie să fie sub 1%, pentru a se evita formarea de propionaldehidă.

Reactorul de hidroliză cu raportul lungime: diametru de aproximativ 3, are o productivitate de circa 30 kg propilen-oxid/m³.h.

Vaporii care părăsesc deflegmatorul reactorului avînd compoziția 75 p. apă și 25 p. oxid sînt condensați și trimiși la o coloană de distilare. Din această coloană se obține propilen-oxid de compoziție constantă cu 1—2% apă, care se condensează în vederea purificării avansate, prin rectificare.

Din blaza primei coloane se separă produsele clorurate grele, care se reunesc cu cele obținute în alte puncte ale instalației și se distilă.

Randamentul fazei de hidroliză este de 90—95%.

Cu excepția blazelor coloanelor de distilare, confecționate din oțel special antiacid, instalația este construită din oțel obișnuit.

În alte tipuri de instalații de clorhidrinare se separă continuu produsele secundare grele. Efluentul reactorului se colectează în rezervoare și de acolo intră continuu sub formă de jet, tangențial într-un aparat în care masa de lichid se mișcă turbionar, cu viteză mare. Sub acțiunea forțelor centrifuge, soluția de clorhidrine se separă de produsele secundare grele [33].

În altă variantă se poate lucra cu prepararea separată a soluției de acid hipocloros sau cu reactoare dispuse în cascadă [34, 35].

Purificarea propilen-oxidului prin distilare fracționată poate conduce la un produs cu 0,04% propionaldehidă, 0,05% apă, 0,002% produse nevolatile și cu o aciditate maximă de 0,005% (ca acid acetic).

Din sinteză, propilen-oxidul poate conține, în anumite cazuri, pînă la 1% compuși organici halogenați care nu se pot îndepărta prin distilare.

Propilen-oxidul se poate purifica prin contactare rapidă la 25°C cu o soluție 20% de NaOH [36]; se mai indică tratarea cu brom, ozon, iradierea cu radiații ionizante sau tratarea cu permanganat urmată de redistilare.

Propilen-oxidul provenit de la oxidarea hidrocarburilor C_3—C_4 în fază lichidă se purifică printr-o spălare intensivă pentru îndepărtarea metilatului și a formiatului de metil, urmată de o distilare extractivă, cu leșii alcaline sau cu hidrocarburi. Produsul astfel obținut se redistilă.

Propilen-oxidul este o substanță relativ toxică și iritantă, dînd iritații acute locale la ingestie sau inhalare, fără a da intoxicații cronice. Limita

admisă este 100 p.p.m. în aer (240 mg/m³). Foarte toxică (limita 5 p.p.m.) este propilen-clorhidrina.

Propilen-oxidul se depozitează în aceleaşi condiţii ca şi etilen-oxidul, cu măsuri de protecţie împotriva flăcărilor, a căldurii (putînd da explozii) sau contaminări cu substanţe care ar putea provoca polimerizarea. Incendiile se combat cu bioxid de carbon, tetraclorură de carbon sau praf.

Specificaţiile de calitate ale propilen-oxidului pentru polimerizare sînt maximum 0,05% propionaldehidă, care influenţează culoarea produşilor şi maximum 0,1% apă, ce poate modifica proprietăţile polimerilor.

Condiţiile de calitate impuse de diferite ţări pentru produsul comercial sînt date în tabela VI. 27.

Tabela VI.27

Condiţii de calitate ale propilen-oxidului

Calitatea	S.U.A.	Franţa	Italia	Japonia Standard k-i 529
Aspectul	Incolor	Transparent	Fără suspensii	—
Puritatea, %	—	95—98,5	—	—
Intervalul de fierbere la 760 mm Hg, °C	95% la 30—40	—	100% la 32-38	max. 5% sub 32°C min. 95% sub 37
Conţinutul în nevolatile	—	—	500 p.p.m.	0,002 %
Aciditatea	max. 0,05 % (acid acetic)	—	max. 0,05% (acid acetic)	0,09 mg/g. KOH
Conţinutul în apă, %	max. 1	—	max. 0,5	0,05
Densitatea, g/cm³	0,8290—0,8340	0,831	—	0,829—0,831
Conţinutul în propionaldehidă	—	—	500 p.p.m.	0,002% greut.
Culoarea	Hazen max. 15	—	APHA max. 5	—
Conţinutul în clor, p.p.m.	—	—	50	—
Conţinutul în etilen-oxid, %	—	max. 1	—	—

d. Indici tehnico-economici

Pentru fabricarea propilen-oxidului se pot indica următoarele consumuri specifice, în t/t:

Propilenă (circa 100%)	0,885
Clor	1,55
Var (CaO 100 %)	1,30
Hidroxid de sodiu 100 %	0,005
Apă tehnologică	55,0

Consumul de utilităţi:

— abur 5—12 at	12,6
— apă de răcire	450,0
— energie electrică, kWh	340
— aer, m³	100

Ca subproduse se obţin 0,23 t/t diclor-propan şi 0,05 t/t diclor-diizopropil-eter.

În cazul folosirii propilenei de 99% gazul rezidual are compoziţia: 10—15% propilenă, 85—90% propan şi 1—3% etan.

e. Constante fizice

Propilen-oxidul este un lichid ale cărui principale proprietăţi fizice sînt date în tabela VI. 28 [37]. În fig. VI. 44 este reprezentată variaţia presiu-

Tabela VI.28

Constantele fizice ale propilen-oxidului

Constanta fizică	Valoarea
Masa moleculară	58,07
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	33,9
Coeficientul de dilataţie la 20°C	0,00151
Temperatura critică, °C	215,3
Limitele de explozie cu aerul la 760 mm Hg, % vol.	
— inferioară	2,1
— superioară	21,5
Temperatura de inflamabilitate, °C	-30
Temperatura de congelare, °C	-104,4
Căldura de combustie, kcal/g	7,796
Indicele de refracţie, n_D^{20}	1,3657
Solubilitatea în apă la 20°C, % greut.	40,5
Solubilitatea apei în propilen-oxid la 20°C, % greut.	12,8
Greutatea specifică la 20°C, gf/cm³	0,8304
Căldura specifică, cal/grd	0,51
Viscozitatea absolută la 20°C, cP	0,38

nilor de vapori în funcţie de temperatură. Hidratul $C_3H_6O \cdot 16\ H_2O$ are temperatura de topire de —3°C [17]. Sistemul apă — propilen-oxid la presiunea atmosferică este reprezentat în fig. VI. 45.

f. Metode de analiză

Atît pentru faza de clorhidrinare cît şi pentru produs se aplică aceleaşi metode de analiză ca şi în cazul etilen-oxidului.

Pentru amestecurile complexe (cu acetaldehidă, acid acetic, metanol, acid propionic, esteri etc.) obţinute la oxidarea propilenei se aplică cromatografia de gaz (cu polietilen-glicol, diizoamil-ftalat etc., ca faze staţionare) [38].

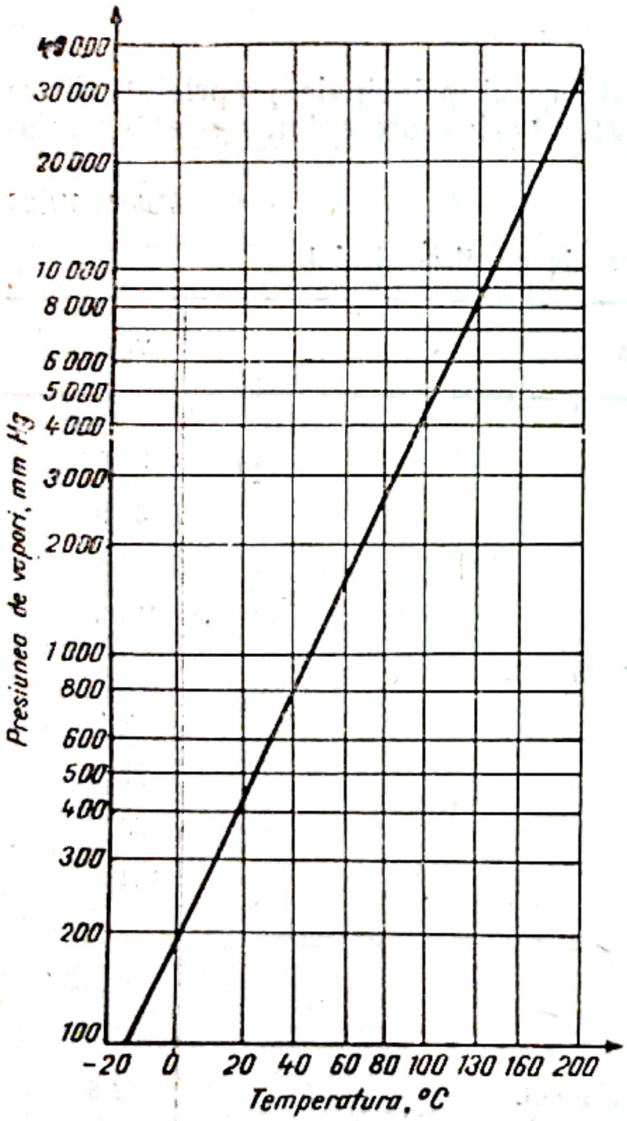


Fig. VI.44. Variaţia presiunii de vapori în funcţie de temperatură.

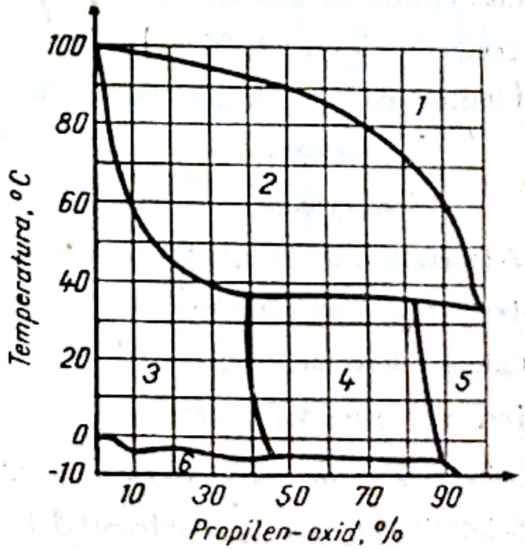


Fig. VI.45. Sistemul apă-propilen-oxid:

1 — vapori; *2* — lichid-vapori; *3* — lichid; *4* — două faze lichide; *5* — lichid; *6* — lichid-solid.

BIBLIOGRAFIE

1. *Sherwood, P.* Ind. Chemist., **36**, 1960, p. 497.
2. *Sherwood, P.* Chimie et Industrie, **87**, nr. 6, 1962, p. 764.
3. Chem. Eng. News, **29**, oct. 1962, p. 32.
4. Chem. Ind. **16**, nr. 1, 1964, p. 36.
5. Brev. amer. 2 600 444/1952.
6. Brev. amer. 2 530 509/1950; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 3413 *a*.
7. Brev. belg. 592 446/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 10750 *c*.
8. *Isaiev, O. V.* J. Obsc. Him., **29**, 1959, p. 1522.
9. *Lanos, F., Clement, G. M., Pouliguen, F.* Chimie et Industrie, **91**, 1964, p. 47.
10. *Brill, W. F., Barone, B. J.* J. Org. Chem., **29**, 1964, p. 140.
11. Rev. Prod. Chim., **68**, 1965, p. 435.
12. Brev. amer. 2 780 634/1957.
13. *Sachs, A. P.* Chimie et Industrie, **83**, 1960, p. 239.
14. Brev. franc. 1 253 829/1959.
15. Brev. amer. 2 784 202/1957.
16. Brev. amer. 2 985 668/1961.
17. *Fyvie, A. C.* Chem. and Ind., **7**, mai, 1964, p. 387.
18. Brev. amer. 2 701 813/1955.
19. *Swern, D.* J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 1692.
20. Brev. englez 858 793/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 17470.
21. *John, J., Weimouth, F.* Chem. and Ind., 1962, p. 62.
22. *Viriot, J.* Bul. Assoc. Franc. Techn. Pétrol, **151**, 1962, p. 17.
23. *Ferrero, P., Flamme, L. R., Faurez, M.* Ind. chem. belge, **19**, 1954, p. 113.
24. Brev. englez 738 171/1955; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 2852 *c*.
25. *Etlis, V. S., Grobov, L. N.* J. Prikl. Him., **32**, 1959, p. 874.
26. *Moureu, H., Dōde, M.* Bull. Soc. chim. France, (5) **4**, 1937, p. 281.
27. *Twigg, G. H., Wise, W. S., Lichtenstein, H. Y., Philpotts, A.R.* Trans. Faraday Soc., **48**, 1952, p. 699.
28. *Porret, D.* Helv. Chim. Acta, **30**, 1947, p. 701.
29. *Zimakov, P. V., Bogan, L. M.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **115**, 1957, p. 297.
30. *Forsberg, G.* Acta chem. Scand., **8**, 1954, p. 135.
31. Brev. germ. 292 066/1927.
32. Brev. englez 738 171/1952.
33. Brev. amer. 2 902 519/1959.
34. Brev. franc. 983 910/1951; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 5729 *g*.
35. Brev. amer. 2 566 335/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 2568 *d*.
36. Brev. amer. 2 550 844/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 2568 *d*.
37. *Bigeon, J.* Ind. Chim. Phosph., **40**, 1953, p. 221.
38. *Vaabel, A. S.* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. him. Nauk, **1963**, p. 86.

3. EPICLORHIDRINA

a. Generalităţi

Epiclorhidrina este o componentă importantă a polimerilor epoxidici, în special a celor produşi prin condensare cu 2,2-*bis*-(hidroxi-fenil)-propan (Bisfenol A, Dian). Recent s-au preparat elastomeri pe bază de polimeri şi

copolimeri ai epiclorhidrinei, cu bună comportare în domeniu larg de temperatură.

Epiclorhidrina apare ca intermediar în fabricarea glicerinei sintetice, prin procedeul cu clor; numai o parte relativ mică a epiclorhidrinei fabricate este însă supusă purificării necesare altor utilizări.

Producţia de epiclorhidrină folosită ca atare, în afara glicerinei sintetice, este apreciată în S.U.A. la 25 000 t/an [1].

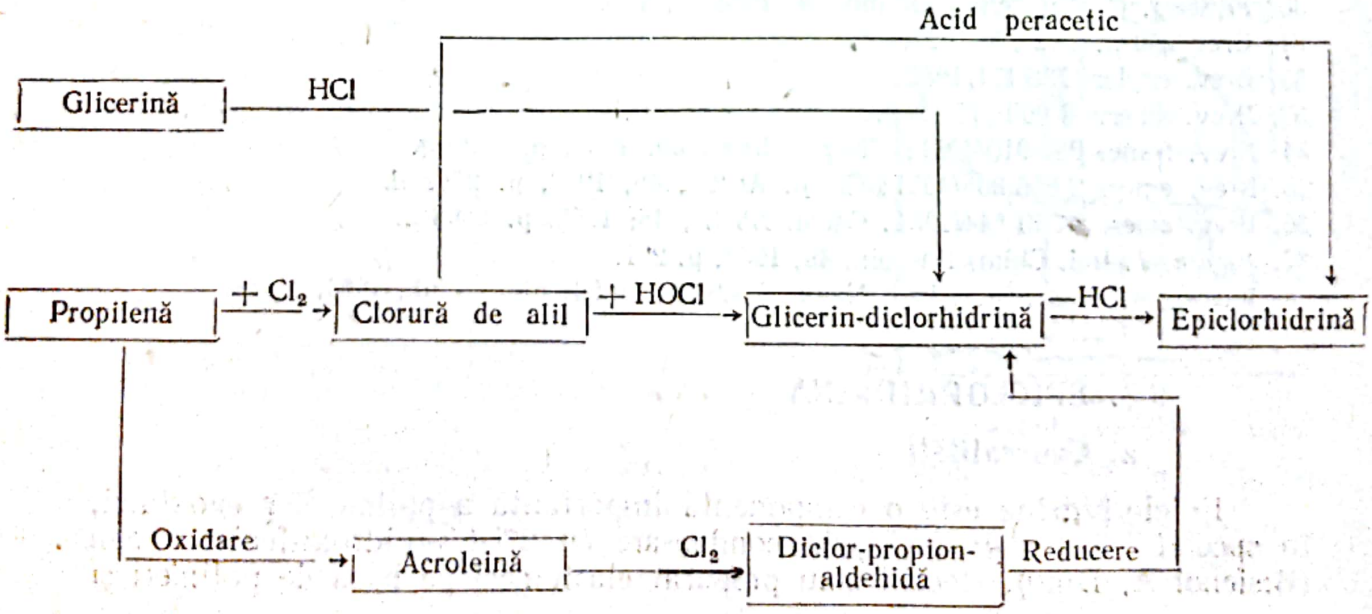
Utilizările pentru alte sinteze sau ca dizolvant (ai derivaţilor din celuloză) sînt restrînse.

Fabricarea industrială a epiclorhidrinei se bazează pe dehidroclorurarea diclorhidrinei glicerinei. Această substanţă se obţine în cursul sintezei glicerinei pornind de la propilenă prin intermediul clorurii de alil.

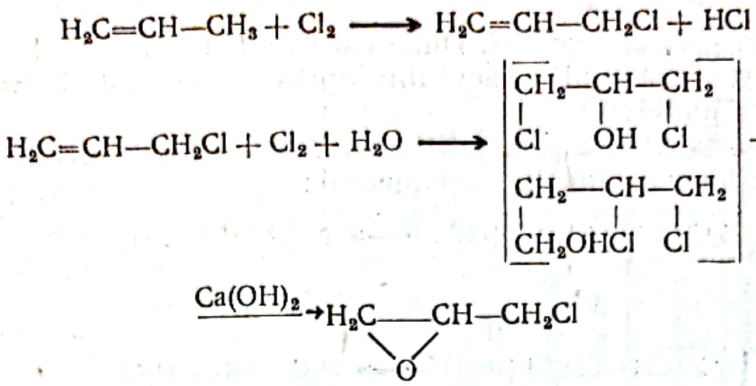
Pentru cantităţi mici de epiclorhidrină, prepararea pornind de la glicerină de altă provenienţă poate fi o soluţie acceptabilă. A mai fost propusă şi folosirea altor halogen-etilen-oxizi ca de exemplu 1,4-diclor-2,3-epoxi-butan [2], clor-etilen-oxid [3], brom-etilen-oxid [4] cum şi a altor halogen-etilen-oxizi superiori [5—8], care însă nu s-au extins în industrie.

b. Posibilităţi de obţinere

Epiclorhidrina se poate obţine conform schemei următoare:



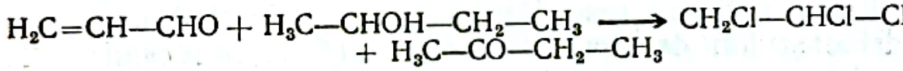
Epiclorhidrina se fabrică din glicerin-diclorhidrine:



Epiclorhidrina se mai poate obţine din acroleină prin clorurare, urmată de reducerea produsului rezultat cu un alcool secundar şi în final dehidroclorurarea diclorhidrinei glicerinei cu o bază.

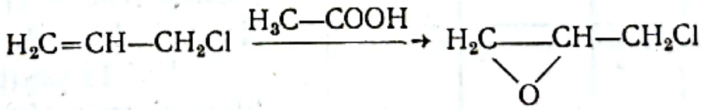
Clorurarea acroleinei anhidre are loc la 20°C în tetraclorură de carbon,

obţinîndu-se randamente de 94%. Se obţine diclor-propionaldehida care se reduce cu *sec*-butanol la 80°C, în mediu de tratraclorură de carbon conţinînd tri-*sec*-butoxid de aluminiu:



Produsul de reacţie se descompune cu acid sulfuric şi se obţine glicerin-diclorhidrină cu randamente de 92%; după distilare, diclorhidrina se hidrolizează timp de 15 min la 90°C cu var (în exces de 35%) pentru a da epiclorhidrina cu randament de 96% [9].

Epoxidarea clorurii de alil cu acid peracetic duce la epiclorhidrină. La reflux, se introduce lent în clorură de alil o soluţie 30% de acid peracetic în acetonă; după un timp de post-reacţie se supune distilării fracţionate şi apoi antrenării cu vapori [10]:

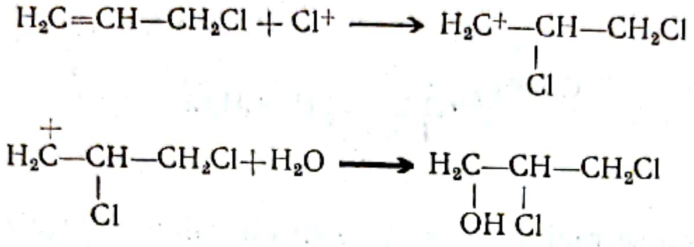


Metode preparative de laborator. În laborator — cum şi mici cantităţi experimentale — se prepară pornind de la glicerină 90%, în care, în prezenţa acidului acetic (2%), se barbotează la 100°C acid clorhidric uscat. După atingerea unei creşteri de circa 85% greut., se neutralizează şi se distilă sub presiune joasă, obţinîndu-se un randament de 60—70% α, γ-diclorhidrină. Transformarea în epoxid are loc în mediu de eter etilic (3 vol. la 1 vol. diclorhidrină), sub răcire la 25°C, prin adăugare de hidroxid de sodiu sub formă de pulbere fină. După evaporarea soluţiei eterice, reziduul se distilă, fracţiunea 115—117°C constituind epiclorhidrină pură [11].

c. Tehnologie

Clorhidrinarea clorurii de alil. După cum s-a mai arătat şi la clorhidrinarea etilenei şi a propilenei, adiţia acidului hipocloros la dubla legătură decurge prin intermediari ionici.

Specia activă este Cl^+ care se adiţionează la clorura de alil dînd un cation reactiv care reacţionează imediat cu mediul:



Reacţia de adiţie este rapidă şi deplasează echilibrul formării acidului hipocloros. Ca urmare, se poate satura apa cu clor în timpul reacţiei, obţinîndu-se soluţii de clorhidrină mai concentrate decît cele care rezultă de la dizolvarea şi disocierea clorului în apă.

Creşterea concentraţiei de ioni Cl^- şi hidroniu H_3O^+ mişcorează progresiv viteza de clorhidrinare şi face să se accelereze reacţiile secundare, cu formare de produşi insolubili în apă, dar buni dizolvanţi pentru clorura de alil şi clor, favorizîndu-se astfel reacţia de adiţie.

Se poate limita acţiunea reacţiilor secundare prin limitarea concentraţiei de clorhidrine şi ion de clor la 0,4—1 mol/l. Randamentul depinde relativ puţin de temperatură (fig. VI.46).

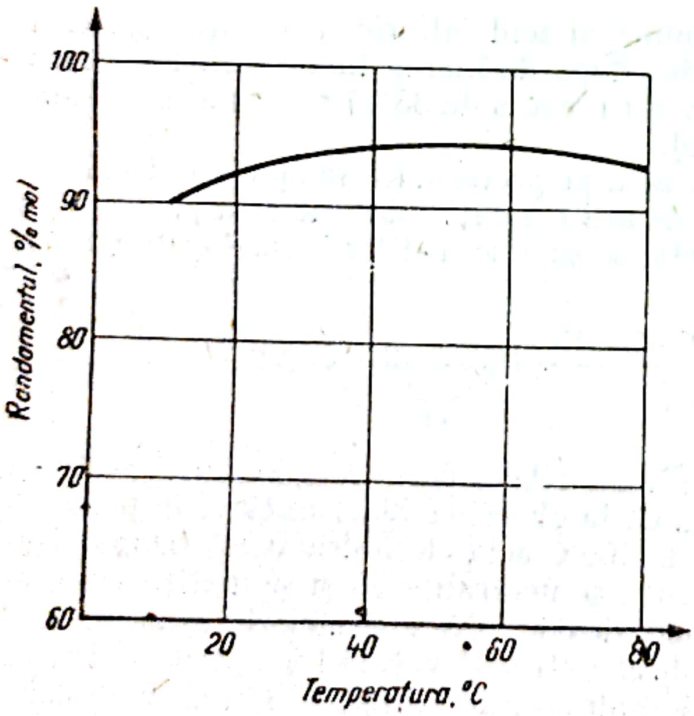
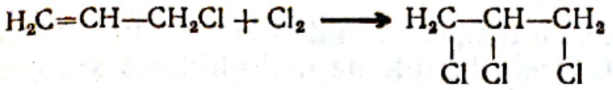


Fig. VI.46. Influenţa temperaturii asupra reacţiei de clorhidrinare.

Solubilitatea foarte mică a clorurii de alil în apă (0,36% greut.) impune realizarea unei dispersii fine de clorură de alil în apă, pentru a mări suprafaţa de contact între cele două faze. Viteza de reacţie creşte cu dispersia clorurii de alil.

Există posibilitatea de a se lucra şi la astfel de concentraţii finale în diclorhidrine încît să se depăşească limita de solubilitate (α, γ-diclorhidrină 15,6% la 20°C, α, β-diclorhidrină 12,7%), să se separe o fază organică care să se prelucreze şi o fază apoasă care să se recircule. Acest mod de lucru duce la o scădere a randa-

mentului din cauza solubilizării clorului şi clorurii de alil în faza organică, cu formare de 1, 2, 3-triclor-propan:



şi din cauza contactului prelungit diclorhidrine-soluţie acidă de clor-clorură de alil, cu formare de produşi de hidroliză ca tetraclor-dipropilen-eter. Astfel se preferă ca reacţia să se conducă în fază apoasă omogenă, la circa 10% diclorhidrine, faza organică fiind formată din produşii cloruraţi grei. Influenţa concentraţiei clorhidrinei asupra randamentului este reprezentată în fig. VI.47. Cu toate acestea, pentru mărirea solubilităţii clorurii de alil, se recirculă uneori o parte din soluţia de diclorhidrine.

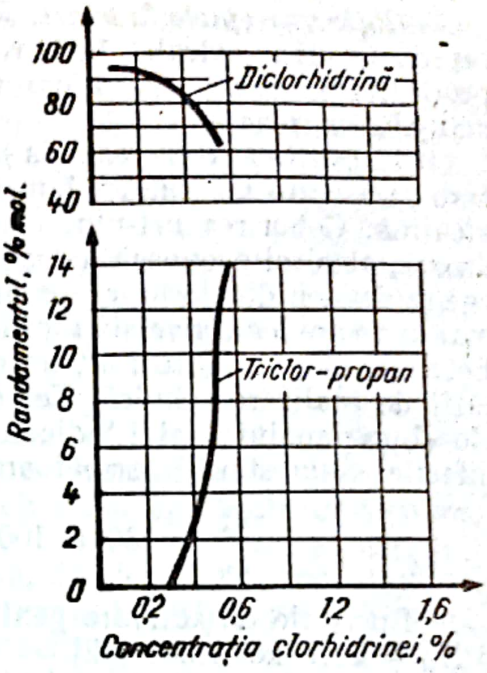


Fig. VI.47. Influenţa concentraţiei de clorhidrină asupra randamentului în diclorhidrină şi în triclor-propan.

Clorhidrinarea clorurii de alil introdusă în mediul de reacţie în fază gazoasă se efectuează ca şi clorhidrinarea etilenei sau a propilenei; dacă clorura de alil se introduce în fază lichidă, trebuie să fie prezenţi ioni de calciu pentru a evita scăderea hidrolizei clorurii de către picăturile fazei organice care-l extrag.

Din reacţie rezultă un amestec cu aproximativ 30% α, β-diclorhidrină şi 70% α, γ-diclorhidrină.

În tabela VI.29 sînt daţi parametrii optimi [3] pentru clorhidrinarea clorurii de alil.

Tabela VI.29

Parametrii optimi ai clorhidrinării clorurii de alil

Parametrul	Clorură de alil	
	lichid	gaz
Temperatura de reacţie, °C	27	60
Viteza de introducere a clorului, l/l·h	—	24
Raportul molar duble legături: clor	1,0	1,0
Concentraţia clorhidrinei în soluţie, mol/l	0,4	0,5
Raportul de recirculare a lichidului, l/l	—	36
Productivitatea reactorului, mol/l · h	—	1,0
Randamente, % mol:		
— diclorhidrina glicerinei	91	92,8
— 1, 2, 3-triclor-propan	4	4,3
— produşi de oxidare	—	2,2
— eteri cloruraţi	2	0,7
— clor redus	—	3,3

Scanned with OKEN Scanner

Obţinerea epiclorhidrinei. Reacţia de formare a epoxizilor este atît de rapidă în mediu alcalin încît randamentul procedeului depinde mai mult de posibilitatea de separare a oxidului de mediul de reacţie decît de viteza propriu-zisă a reacţiei.

În practică se lucrează la *p*H 9 şi la temperatura de fierbere, în reactoare care să asigure un contact bun între fazele lichide de diclorhidrină şi soluţie alcalină. Coborîrea *p*H-ului măreşte randamentul în glicoli; prezenţa de hidroxizi alcalini provoacă de asemenea hidroliza în glicoli şi poliglicoli. Drept agent de dehidroclorurare se preferă hidroxidul de calciu, deoarece la *p*H mai mare are loc conversia rapidă a epiclorhidrinei în glicerină şi poliglicerine. Este menţionată totuşi utilizarea hidroxidului de sodiu datorită simplicităţii de realizare tehnică. Cei doi izomeri ai glicerin-diclorhidrinei, 1,3-diclor-2-propanolul A şi 1,2-diclor-3-propanolul B reacţionează cu viteze foarte diferite. S-au stabilit următoarele raporturi ale constantelor de viteză:

$$\frac{k_A}{k_B} = 130 \text{ la } 100°C \quad \text{şi} \quad \frac{k_A}{k_B} = 270 \text{ la } -10°C$$

Energiile de activare pentru cele două reacţii sînt $E_A = 19{,}5$ kcal/mol şi $E_B = 20{,}7$ kcal/mol [12].

Parametrii optimi ai dehidroclorurării diclorhidrinei glicerinei la epiclorhidrină sînt daţi în tabela VI.30 [13]. După cum se vede, folosirea carbonatului şi hidroxidului de sodiu favorizează formarea glicerinei.

Clorura de alil destinată fabricării epiclorhidrinei trebuie să aibă o puritate de minimum 98%, impurităţile halogenate pe care le conţine trecînd în sfîrşit în epiclorhidrină şi impunînd purificarea suplimentară a acesteia. Clorul are o puritate uzuală de peste 99% şi varul (pentru prepararea soluţiei de hidroxid de calciu pentru faza de dehidroclorurare) de minimum 95% cu

Tabela VI.30

Parametrii optimi ai dehidroclorurării diclorhidrinei glicerinei

Parametrul	la epiclorhidrină	la glicerină
Raportul echivalent agent alcalin: diclorhidrină	$Ca(OH)_2$ 1,3:1	Na_2CO_3+NaOH 1,1:1
Presiunea, at	1 sau mai joasă	1
Temperatura de reacţie, °C	100	98
Căldura necesară pentru 1 mol diclorhidrină introdusă, kcal/mol	2 000	—
Concentraţia produsului de reacţie, %	40	3
Randamente, % mol:		
— epiclorhidrină	90	—
— cetone	—	—
— glicerină	10	94
— polieteri	—	6

un conţinut în fier sub 0,005%, deoarece fierul catalizează polimerizarea epiclorhidrinei. Apa tehnologică trebuie să aibă sub 20 mg/l impurităţi organice pentru a nu mări consumul de clor.

Clorura de alil se amestecă într-un ajutaj cu apă caldă. Amestecarea cu clor se realizează de asemenea în ajutaje tip Venturi. Eventual, soluţia de acid hipocloros se prepară trecînd apă şi clor peste carbonat de calciu granulat.

Reacţia începe de la amestecarea reactanţilor şi se completează într-un reactor cu agitator eficace, de tip turbină, pentru ameliorarea contactării. Reacţia se poate realiza şi într-o coloană; pe la partea superioară se introduce dispersia de clorură de alil în apă, iar pe la partea inferioară se introduce clor lichid sau gazos.

Uneori se prevede un al doilea reactor, care permite introducerea unei cantităţi suplimentare de clor pentru desăvîrşirea clorhidrinării. Reacţia se execută la 40—50°C şi este exotermă, reactoarele fiind prevăzute cu sisteme de preluare a căldurii.

Se obţine o soluţie de diclorhidrine în apă, de circa 10%, conţinînd ca impurităţi hidrocarburi clorurate uşoare (din clorura de alil) şi grele (triclorpropan), precum şi alţi produşi secundari (tetraclor-dipropil-eter, monoclorhidrine ale glicerinei etc.), din care, o parte sînt solubile, iar o parte constituie faza organică grea. Reactorul de clorhidrinare se confecţionează fie din oţeluri rezistente tip Hastelloy C sau este protejat cu materiale rezistente: email, policlorură de vinil. La un raport înălţime: diametru de circa 1,3 se obţine o productivitate în epiclorhidrină de circa 3 kg/l. zi.

Prelucrarea ulterioară a soluţiei se diclorhidrine se poate realiza în mai multe variante.

Se poate efectua întîi o separare a produselor clorurate grele, cu dirijarea fazei apoase spre transformarea în epiclorhidrină (după cum s-a mai arătat, eventual cu parţială recirculare la clorhidrinare), sau amestecul ca atare se trimite la dehidroclorurare, impurităţile grele separîndu-se ulterior.

Compuşii organici grei, separaţi în prima variantă (triclor-propan, tetraclor-propil-eter, cu diclorhidrină şi clorură de alil care nu au reacţionat) se depozitează separat în vederea prelucrării.

Transformarea diclorhidrinelor în epiclorhidrină se realizează în mai multe variante, problema principală fiind evitarea reacţiilor secundare (hidroliză), care conduc la formarea de glicerină, cu scăderea randamentului.

Introducerea soluţiei de hidroxid de calciu 20% cu soluţia de diclorhidrină se poate face separat sau după preamestecare în ajutaje amestecul fiind trimis în reactoare cu agitare eficace. Un factor determinant îl constituie timpul de staţionare.

Reactorul de dehidroclorurare poate fi construit dintr-o parte superioară de tip coloană, confecţionată din oţel inoxidabil în zona de contact cu epiclorhidrina, în timp ce restul se confecţionează din oţel carbon. La un raport înălţime: diametru de circa 10, el are o productivitate în epiclorhidrină de 0,1 l/l. zi.

Scanned with OKEN Scanner

Se lucrează cu un exces mic (5%) de lapte de var. Produsul se descarcă continuu şi se desoarbe cu abur. Epiclorhidrina sub formă de azeotrop — şi diclorhidrinele nereacţionate se condensează; faza organică constituie epiclorhidrina brută, în timp ce faza apoasă care conţine diclorhidrinele glicerinei poate fi recirculată [14].

În altă variantă, amestecul de reacţie se distilă în prezenţa alcaliilor; condensatul se separă în epiclorhidrina insolubilă în apă şi în faza apoasă, care conţine diclorhidrinele; această fază se recirculă [15].

Reducerea contactului dintre epiclorhidrina formată şi mediul de reacţie bazic se poate realiza şi prin introducerea unui dizolvant al epiclorhidrinei, nemiscibil cu apa care să circule în echicurent sau în contracurent cu faza apoasă. Se lucrează la 40—60°C cu un mic exces de hidroxid de sodiu; la soluţia iniţială de diclorhidrină care conţine 0,30 mol/l se adaugă dizolvant — circa 240 g/l, 1,2,3-triclor-propan — amîndouă introducîndu-se la baza coloanei de reacţie. Reactorul constă dintr-o coloană separată în compartimente prin plăci perforate şi traversat de un ax cu elice care are o turaţie de 700 rot/min. Alte tipuri de reactoare, cu agitatoare turbină, sînt legate în serie, fiind alimentate independent cu dizolvant proaspăt; fiecare reactor dispune de un separator de fază, de preferinţă centrifug.

La ieşirea din ultimul reactor (timp de staţionare 10—15 min), fazele se separă şi se prelucrează; faza organică care conţine circa 7% epiclorhidrină se distilă; faza apoasă, care conţine excesul de hidroxid de sodiu, epiclorhidrină (0,07 mol/l), glicerină şi diclorhidrină nereacţionate sînt supuse unei noi extracţii lichid-lichid. Randamentul atinge 93—94%. Ca dizolvant se poate alege orice compus organic insolubil în apă şi care dizolvă epiclorhidrina sub formă de hidrocarburi aromatice, clorurate, cetone, eter, esteri etc. [16, 17].

Circularea dizolvantului în contracurent [18, 19] se realizează într-o coloană de extracţie cu şapte trepte, în aceleaşi condiţii de concentraţie şi temperatură ca cele descrise anterior. Soluţia apoasă circulă de jos în sus; soluţia de hidroxid de sodiu 5 n se introduce (2/3) la prima şi (1/3) la a doua treaptă, iar 1,2,3-triclor-propanul în vîrf.

Faza organică separată se usucă prin distilare azeotropă cu epiclorhidrină, apa recirculîndu-se iar epiclorhidrina trecînd la o nouă distilare. Dizolvantul uscat se recirculă. Randamentul atinge 93%. Această variantă prezintă unele dezavantaje: dizolvarea de cantităţi relativ importante de diclorhidrine, necesitatea de a separa fazele după fiecare treaptă, contact îndelungat al epiclorhidrinei din faza apoasă cu alcaliile provocînd reacţii nedorite etc.

Varianta descrisă mai înainte, de distilare a epiclorhidrinei pe măsură ce se formează, s-a aplicat şi în prezenţa dizolvanţilor. Într-o coloană de antrenare, se introduce soluţia de diclor-propanoli, hidroxid de calciu şi triclorpropan; prin condensarea vaporilor se separă faza organică, care conţine 46% epiclorhidrină şi faza apoasă care este recirculată. Pe la bază se elimină excesul de var, clorura de calciu şi soluţia de glicerină [20].

Epiclorhidrina brută poate fi folosită ca atare la sinteza glicerinei. Pentru alte utilizări se supune purificării, a cărei desfăşurare depinde de varianta

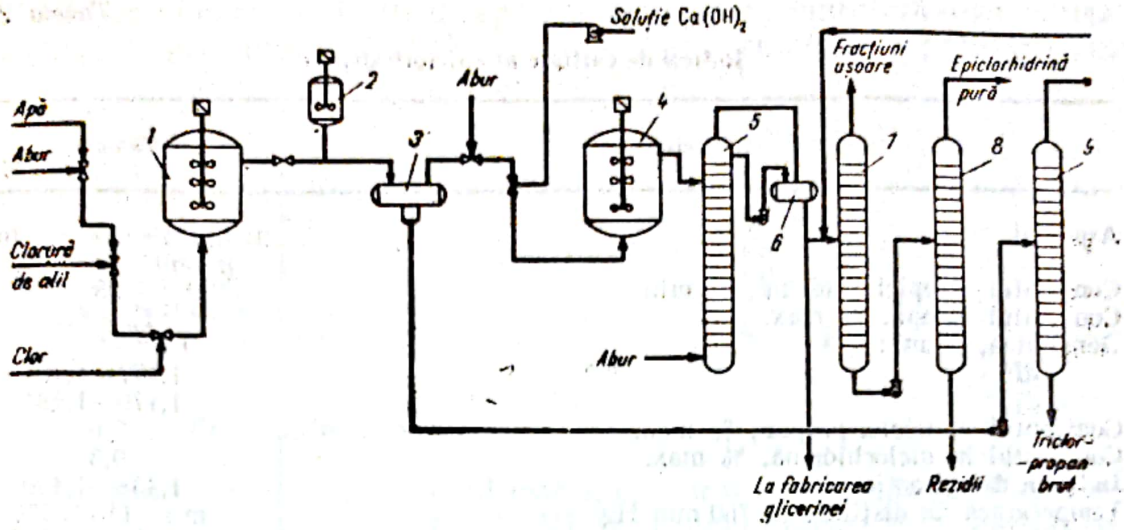


Fig. VI.48. Schema unei instalații pentru obținerea epiclorhidrinei:
1 — reactor pentru clorhidrinarea clorurii de alil; *2* — reactor suplimentar pentru clorhidrinare; *3* — separator pentru fracțiuni grele; *4* — reactor pentru dehidroclorurare; *5* — coloană pentru desorbția epiclorhidrinei; *6* — separator epiclorhidrină — fază apoasă; *7* — coloană pentru separarea fracțiunilor ușoare; *8* — coloană pentru obținerea epiclorhidrinei pure; *9* — coloană pentru recuperarea epiclorhidrinei.

folosită pentru obținere. Dacă produsele clorurate grele au fost separate înainte de dehidroclorurare se concentrează și se purifică într-un sistem de distilare format din două coloane din care rezultă în final ca produs de vîrf.

A doua coloană, care separă epiclorhidrina pură, lucrează sub vid.

În cazul în care aceste produse grele nu au fost separate, ele sînt antrenate o dată cu epiclorhidrina. Se folosește de asemenea un sistem de două coloane, care separă mai întîi o fracțiune grea (triclor-propan) de produsul de vîrf (epiclorhidrină și impurități ușoare); acest produs este din nou fracționat, epiclorhidrina pură separîndu-se ca produs de bază. Partea de coloană pentru purificarea epiclorhidrinei se confecționează din oțel inoxidabil sau metal Monel.

În fig. VI. 48 este reprezentată schema unei instalații pentru obținerea epiclorhidrinei.

Condițiile de puritate pentru un produs comercial sînt date în tabela VI. 31.

Pentru decolorarea produsului, se indică iradierea timp de 5—30 min la aer, cu radiații de 2 000—5 000 Å [21].

Produsul se depozitează în recipiente de oțel, fără descompunere; se recomandă evitarea contactului cu plumbul și cu cuprul.

Recipientele trebuie să fie curate, fără impurități care ar putea provoca polimerizarea epiclorhidrinei (acizi, baze). Este necesară purtarea de către manipulanți a ochelarilor de protecție, a mănușilor de cauciuc, a măștilor respiratorii. Îmbrăcămintea de cauciuc contaminată trebuie înlăturată.

Epiclorhidrina este un toxic cumulativ, iritant pentru piele, ochi, nas, foarte periculos. Este necesară ventilația spațiului de lucru și măsuri de pre-

Tabela VI.31

Indicii de calitate ai epiclorhidrinei

Indicele	Valoarea
Aspectul	lichid incolor cu miros iritant
Conţinutul în epiclorhidrină, % min.	98
Conţinutul în apă, % max.	1,1—0,2
Densitatea, g/cm³:	
d_4^{20}	1,177—1,181
d_{20}^{20}	1,179—1,181
Conţinutul în triclor-propan, % max.	0,6
Conţinutul în diclorhidrină, % max.	0,3
Indicele de refracţie, n_D^{20}	1,438—1,439
Temperatura de distilare la 760 mm Hg	min. 113°C 5% max. 118°C 95%
Culoarea Hazen	max. 20

cauţie pentru evitarea contactului. În caz de intoxicaţie (prin piele, respiratorii), este necesară spălarea cu apă cu săpun şi tratarea ca o arsură cu inhalarea de oxigen.

Limita maximă tolerată în aer este de 5 p.p.m. Pe lîngă toxicitatea proprie înaltă, epiclorhidrina, încălzită la temperaturi înalte, se descompune cu degajare de fosgen.

Produsele grele (diclorhidrină, triclor-propan etc.) se separă într-o instalaţie separată de distilare în componente.

Diclorhidrinele se recirculă la dehidroclorurare iar triclor-propanul se utilizează ca atare ca degresant sau ca dizolvant pentru cauciuc; prin clorurare avansată se obţine perclor-etilenă şi tetraclorură de carbon. Produsele uşoare se pot folosi în aceleaşi scopuri.

Apele reziduale conţin produşi halogenaţi mirositori şi toxici pentru microorganisme; ele pot fi supuse unei electrolize pentru reducerea clorului organic; direct, ele pot fi diluate în mod suficient cu ape menajere şi supuse ca atare degradării biologice.

d. Indici tehnico-economici

Pentru obţinerea epiclorhidrinei din clorură de alil, consumurile specifice de materii prime în t/t, sînt următoarele:

— clor	0,8—0,85
— clorură de alil	1,03
— var (CaO 100%),	0,95

În cazul unei fabricații de epiclorhidrină complementară unei fabricații de glicerină prin intermediul clorurii de alil și pornind de la propilenă, consumurile specifice pentru epiclorhidrină pură sînt:

propilenă (100%), t/t	0,700—0,750
clor, t/t	2,20—2,35
var (CaO 100%), t/t	0,950—0,975
apă tehnologică, t/t	50
abur, t/t	12—20
apă de răcire, m^3/t	1 000
combustibil, kcal/t	$1,0—1,7 \cdot 10^6$
energie electrică, kWh/t	900—1 100

e. Constante fizice

Epiclorhidrina este un lichid mobil, cu miros iritant, ale cărei principale constante fizice sînt date în tabela VI.32. Epiclorhidrina este parțial reciproc miscibilă cu apa (tabela VI. 33) și nemiscibilă cu alcooli, eteri, esteri, hidrocarburi aromatice și derivați halogenați. În tabela VI. 34 se dau presiunile de vapori.

Tabela VI.32

Constantele fizice ale epiclorhidrinei

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	92,53
Temperatura de topire, °C	-57,2
Densitatea, d_4^{20}	1,1806
Indicele de refracție, n_D^{20}	1,43805
Viscozitatea la 0°C, cP	1,56
Viscozitatea la 25°C, cP	1,03
Tensiunea superficială la 20°C, dyn/cm	37,0
Căldura latentă vaporizare la 110,1°C, cal/mol	9 060
Căldura de combustie, kcal/g	452,4
dt/dp°C/mm Hg la 116,1°C, °C	0,044

Tabela VI.33

Solubilitatea în apă a epiclorhidrinei

Solubilitatea	Temperatura, °C			
	0	20	50	80
Epiclorhidrină, % greut.:				
— în stratul inferior	98,91	98,53	97,44	94,30
— în stratul superior	6,48	6,58	7,42	10,44

Tabela VI.34

Presiunile de vapori ale epiclorhidrinei

°C	mm Hg	°C	mm Hg
0	3,6	80	223,2
10	7,1	90	323,4
20	13,1	100	456,3
30	22,9	110	630,2
40	38,7	—	—
50	63,0	116,56	760
60	99,1	—	—
70	151,0	—	—

Tabela VI.35

Azeotropi ai epiclorhidrinei

Substanţa	Temperatura de fierbere la 760 mm Hg °C	Epiclorhidrină %
Apă	88	72
Alcool *n*-propilic	96	23
Alcool izobutilic	105	40
Alcool izoamilic	115	81
Toluen	108	26
Acid acetic	115,5	65,5

Ecuaţia pentru calcularea presiunilor de vapori este:

$$\lg p = 9{,}4709 - [1\,587{,}9/(t + 230]$$ în intervalul 80—760 mm Hg [22].

Cu o serie de substanţe, epiclorhidrina formează azeotropi cu compoziţia menţionată în tabela VI. 35.

În literatura de specialitate sînt decrise structura [18, 23], constantele termodinamice [15, 24] cum şi spectrele în infraroşu [17, 25].

f. Metode de analiză

Epiclorhidrina se identifică cu 2,4-dinitro-fenil-sulfură [31]).

Pentru dozarea epiclorhidrinei se pot determina grupele epoxidice prin reacţia cu acid clorhidric alcoolic, în prezenţa clorurii de magneziu şi retritrare cu alcalii, după metodele generale pentru compuşi epoxidici descrise la „Etilen-oxid". Des folosită este reacţia cu acid clorhidric, urmată de titrarea excesului acestuia cu o soluţie alcalină. Prin dozarea halogenului total se pot obţine unele informaţii (cu precizie mică, pînă la 5%) asupra celorlalte impurităţi prezente.

Pentru determinarea acestora din urmă se poate aplica distilarea fracţionată (epiclorhidrina t_f 117,9°C/760 mm Hg, 1,2,3-triclor-propan t_f 153—156°C/760 mm Hg, 1, 2-diclorhidrină t_f 182°C/760 mm Hg, α-monoclorhidrina t_f 240°C/760 mm Hg), urmată de dozarea fiecărei componente în fracţiunea respectivă colectată.

Cromatografia de gaz se execută pe coloană de 2 m, cu umplutură de tricresil-fosfat 20% pe Celite, folosind hidrogen drept gaz purtător.

O precizie bună se obţine prin spectrofotometrie în infraroşu [25—28] folosind următoarele benzi; 660 cm^{-1} pentru triclor-propan, 675 cm^{-1} pentru 1,2-diclorhidrină şi 1 041 cm^{-1} pentru α-monoclorhidrină. Deoarece epiclorhidrina tehnică conţine pînă la 1% apă, înainte de determinare se usucă cu $CuSO_4$.

Tabela VI. 36

Alţi etilen-oxizi

Denumirea	Formula	Preparare	Utilizarea
1;2-Epoxi-3-hidroxi-propan (glicidol)	$H_2C—CH—CH_2OH$ (O)	a) Din glicerin-monoclorhidrină şi NaOH	Sinteze organice fine, auxiliari textili
	t.f. 163—164°C	b) Din glicerină şi carbonat de etilenă	Auxiliari textili
1,2-Butilen-oxid	$H_3C—CH_2—CH—CH_2$ (O) t.f.58—59°C	Din butilen-clor-hidrină	
Stiren-oxid	$C_6H_5—CH—CH_2$ (O) t.f. 191—192°C	Din stiren-clor-hidrină	Lacuri, materiale electroizolante, impregnarea hîrtiei, sinteze organice.

În literatura de specialitate este descrisă şi determinarea în aer [29].

Pe lîngă oxizii trataţi în acest capitol, o utilizare restrînsă au oxizii prezentaţi în tabela VI. 36.

BIBLIOGRAFIE

1. Oil Paint Drug. Rep., **9**, apr. 1962, p. 39.
2. Brev. germ. 906 452/1954.
3. Petroleum Ref., **38**, nr. 11, 1959, p. 253.
4. *Paquin, A. M.* Epoxydverbindungen und Expoxydharze. Berlin, Springer Verlag, 1958, p. 136.
5. Brev. amer. 2 086 077/1937.
6. Brev. amer. 2 469 683/1946.
7. Brev. franc. 947 925/1947.
8. Brev. franc. 1 066 035/1953.
9. Brev. amer. 2 860 146/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 8161 *c*.
10. Brev. englez 784 620/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. p. 7347 *a*.
11. *Clarke, H. T., Hartman, W. W.* Org. Synth., **1**, 1951, p. 233.
12. *Smith, L.* Acta Chem. Scand., **4**, 1950, p. 1375.
13. *Myszkowski, J., Zielinski,* A. Chimie et Industrie, **91**, 1964, p. 654.
14. Brev. amer. 2 177 419/1937.
15. Brev. amer. 2 227 948/1938.
16. Brev. franc. 1 250 862/1960.
17. Brev. belg. 578 272/1959; Chem Abstr., **54**, 1960, p. 4617 *a*.
18. Brev. belg. 547 463/1956; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 12158 *c*.
19. Brev. englez 799 567/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 6249 *a*.
20. Brev. franc. 1 292 304/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 2437 *i*.

Scanned with OKEN Scanner

21. Brev. amer. 2 799 639/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 42366.
22. *Urbancova, L.* Chem. Zvesti, **13**, 1959, p. 224.
23. *Igarashi, M.* Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 1955, p. 58.
24. *Othmer, D. F., Zudkevitch, D.* Ind. Eng. Chem., **51**, 1959, p. 791.
25. *Goddy, R. F., Delker, D. A.* Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 2013.
26. *Davies, W., Savige, E. W.* J. Chem. Soc., **1951**, p. 774.
27. *Patterson, W. A.* Analyt. Chem., **26**, 1954, p. 823.
28. *Kolbasov, V. I., Bardenştein, S. B., Djagaţpanian, R. V.* Zavodskaya Lab., **26**, 1960, p. 1120.
29. *Daniel, J. W., Gage, J. C.* Analyst, **81**, 1956, p. 594.

Scanned with OKEN Scanner

VII

ACIZI ŞI DERIVAŢI

1. ACIDUL ADIPIC

a. Generalităţi

Acidul adipic este un component principal al poliamidelor tip 66, rezultate prin policondensare cu hexametilen-diamina. Intră, de asemenea, în compoziţia unor spume şi elastomeri poliuretanici. Esterii acidului adipic se folosesc drept plastifianţi.

Acidul adipic se utilizează ca intermediar la sinteza unor produse farmaceutice, a unor lubrifianţi etc.

Producţia de acid adipic este determinată în principal de producţia de poliamidă 66. În tabela VII. 1 se dă evoluţia producţiei în S.U.A., principalul producător al acestei poliamide. Distribuţia utilizărilor acidului adipic în S.U.A. este dată în tabela VII.2.

Fabricarea acidului adipic se bazează în cea mai mare parte pe benzen. Acesta se transformă în ciclohexanol pe două căi: prin hidrogenare la ciclohexan şi oxidarea acestuia cu aer, sau prin oxidare la fenol şi hidrogenare. Producţia actuală în S.U.A. — cel mai mare producător de acid adipic — derivă circa 80% din ciclohexan. Acesta este izolat ca atare din fracţiuni petroliere sau provine din hidrogenarea benzenului. Producţia europeană şi din alte ţări axată în prezent în special pe fenol se deplasează spre ciclohexan.

Procedeele bazate pe acetilenă sau alte materii prime nu s-au extins.

Tabela VII. 1

Producţia de acid adipic în S.U.A., în 10^3t

Anul	Producţia	Anul	Producţia
1956	99,6	1961	173,9
1957	115,5	1962	208,6 [1]
1958	110,9	1963	331,0 [1]
1959	142,7	1965	266,8
1960	163,5		

1) Capacitatea de producţie.

Tabela VII. 2

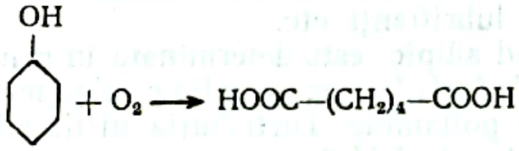
Distribuţia utilizărilor acidului adipic în S.U.A., în 10^3t

Domeniul de utilizare	Anul		
	1960	1961	1965 (estimat)
Nailon 66	139,5	147,7	235,6
Spume şi elastomeri uretanici	4,5	5,0	5,0
Plastifianţi	9,5	10,0	13,1
Lubrifianţi sintetici	2,7	2,7	2,3
Industria alimentară şi farmaceutică	3,6	4,1	5,4
Diverse	3,6	4,5	5,4
	163,4	174,0	266,8

b. Posibilităţi de obţinere

Acidul adipic poate fi obţinut pe mai multe căi:

1) De la ciclohexanol.



Oxidarea ciclohexanolului constituie calea principală de fabricare a acidului adipic. Modul de lucru diferă în funcţie de agentul de oxidare folosit.

Oxidarea cu acid azotic. Aceasta este metoda aplicată curent în industrie. Se lucrează cu acid de concentraţie 40—70% la temperaturi de 55—70°C, de obicei fără catalizator. Randamentele în procedeul discontinuu sînt de circa 81—86% [1—4].

Ca produse secundare se obţin acizii dicarboxilici inferiori — oxalic, succinic şi glutaric — şi cantităţi mici de derivaţi nitrici.

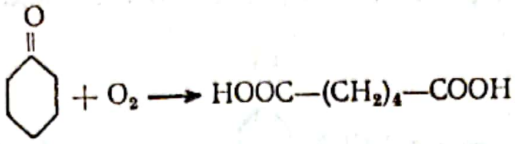
Pentru reducerea temperaturii de oxidare se pot folosi catalizatori ca săruri sau oxizi de vanadiu (vanadat de amoniu), mercur (sulfat), mangan, cupru, molibden, aer. De exemplu, în prezenţă de vanadat de amoniu se poate lucra cu acid azotic de 50%, la temperatura de 50—60°C, iar în prezenţă de sulfat de mercur cu acid azotic de 60% la 50°C. S-a recomandat şi un adaos de acid sulfuric concentrat.

Oxidarea cu NO_2 *respectiv oxizi de azot.* Ciclohexanolul poate fi oxidat la acid adipic cu bioxid de azot, eventual în amestec cu gaze care conţin oxigen şi cu adaos de catalizator [5].

Oxidarea cu aer. Procedeul decurge lent şi duce la un număr mare de produse secundare. Pentru îmbunătăţirea procesului s-a recomandat un adaos de ozon sau peroxizi şi săruri de cobalt, cupru, mangan etc. S-a brevetat şi un procedeu de oxidare cu un amestec de 5% oxigen şi 95% azot în prezenţă de o cantitate mică de ciclohexanonă, la 130°C şi 20 at [6—8].

Oxidarea cu $KMnO_4$. Oxidarea are loc în soluţie alcalină; ea nu se aplică în industrie [9—14].

2) De la ciclohexanonă.



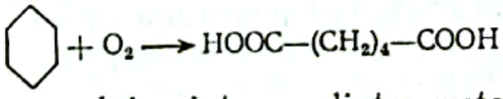
Ciclohexanona, care se obţine prin dehidrogenarea ciclohexanolului, poate fi oxidată la acid adipic prin aceleaşi metode ca şi ciclohexanolul.

Oxidarea cu oxigen sau cu aer. Acest proces condus în fază lichidă la temperatura de 80—100°C, în prezenţă de catalizatori uzuali de oxidare decurge cu randamente bune, în special dacă se folosesc azotaţi de mangan. Oxidarea se poate efectua în prezenţă de diluanţi, ca de exemplu acid acetic sau lactone [4, 7, 15—22].

Oxidarea cu HNO_3. Oxidarea în acest caz decurge la temperaturi ceva mai înalte decît în cazul ciclohexanolului, cu randamente practic cantitative [6,23,24].

Oxidarea cu $KMnO_4$. În acest caz, oxidarea are loc în mediu alcalin, la temperatură ordinară sau la rece [11, 12].

3) De la ciclohexan.

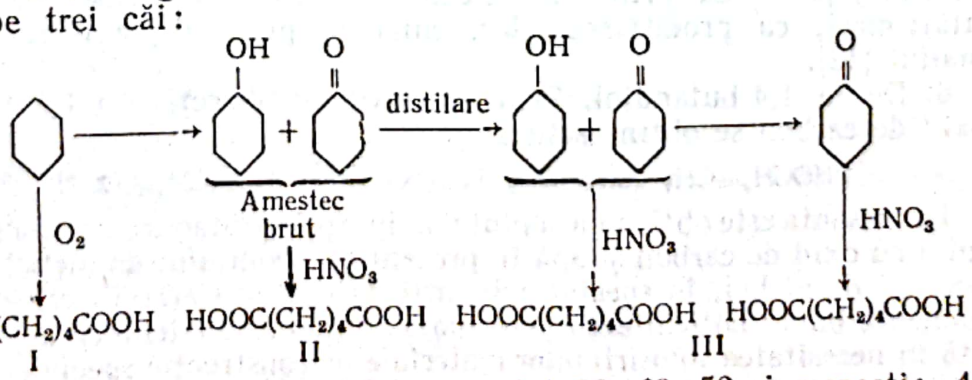


Oxidarea ciclohexanului printr-una dintre metodele menţionate constituie o altă cale de obţinere a acidului adipic.

Oxidarea cu HNO_3. Una dintre cele mai vechi metode de preparare a acidului adipic o constituie oxidarea cu acid azotic. Reacţia se conduce la 50—80°C, cu acid de 65—70% în tuburi cu umplutură. Se poate lucra şi la 90—120°C sub presiune de 2—15 at. Ca produs secundar se formează în cantitate mare nitro-ciclohexanul [25—34].

Ciclohexanul fiind un produs relativ uşor accesibil, metoda prezintă interes tehnic.

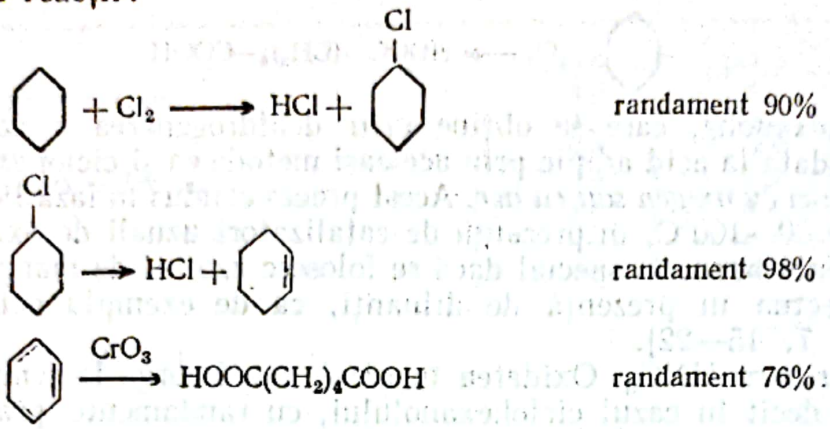
Oxidarea cu oxigen sau cu aer. Cu oxigen sau cu aer, oxidarea se poate conduce pe trei căi:



Randamentele finale faţă de ciclohexan sînt 33, 63, 52 şi respectiv 40%.

A treia variantă pare cea mai economică. Pentru îmbunătăţirea randamentelor se pot folosi catalizatori de oxidare: acetaţi, naftenaţi de cobalt, cupru, mangan etc. [35—40].

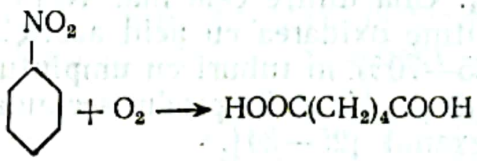
Acidul adipic mai poate fi obţinut din ciclohexan şi prin următoarea succesiune de reacţii:



4) De la ciclohexenă. Obţinută prin dehidrogenarea catalitică a ciclohexanului sau prin dehidroclorurarea clor-ciclohexanului, ciclohexena poate fi transformată în acid adipic prin oxidare.

Se obţine acid adipic cu randamente de ordinul 90% la oxidarea ciclohexenei cu acid azotic 30—70% la temperatura de 70—90°C, în prezenţă de catalizatori, ca de exemplu vanadat de amoniu [41].

Se mai pot aplica şi alte metode de oxidare, de exemplu oxidarea cu oxigen în prezenţa sărurilor de osmiu, oxidarea cu bicromat de sodiu şi cu permanganat de potasiu.



5) De la nitro-ciclohexan. Nitro-ciclohexanul care se obţine cu randamente bune prin nitrarea ciclohexanului cu acid azotic de concentraţie medie (aproximativ 35%) poate da prin oxidare acid adipic, care se formează de altfel în cantităţi mari, ca produs secundar, chiar în procesul de nitrare a ciclohexanului [42].

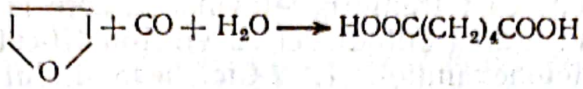
6) De la 1,4-butandiol. Prin carboxilarea directă a 1,4-butandiolului cu oxid de carbon se obţine acid adipic:

$$HOCH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH + 2CO \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$$

Interesantă este obţinerea acidului adipic prin tratarea directă a 1,4-butandiolului cu oxid de carbon şi apă în prezenţa carbonilului de nichel şi a unei halogenuri de nichel, în special a iodurii de nichel. Carbonilarea decurge cu randamente bune. Dificultatea principală în realizarea tehnică a procedeului constă în necesitatea folosirii unor materiale de construcţie speciale, mediul de reacţie fiind foarte corosiv din cauza prezenţei acidului clorhidric [35, 43].

Scanned with OKEN Scanner

7) De la tetrahidrofuran. Cu oxid de carbon în prezenţa apei, tetrahidrofuranul trece în acid adipic.



Reacţia decurge în acelaşi mod ca la carbonilarea 1, 4-butandiolului [43, 44].

8) De la adiponitril. Prin hidroliza acidă a adiponitrilului se obţine acid adipic:

$$NC—(CH_2)_4—CN \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$$

Reacţia este inversă celei de preparare a adiponitrilului din acid adipic şi amoniac în prezenţă de catalizatori acizi (H_3PO_4, esteri ai acestuia, borfosfat) [45].

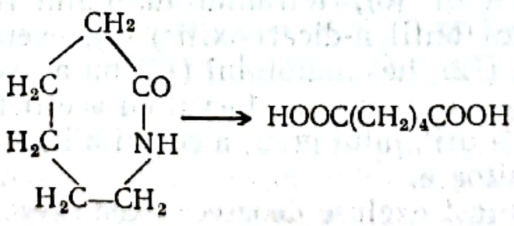
9) De la acidul hidromuconic. Prin hidrogenarea acidului hidromuconic se obţine, de asemenea, acid adipic:

$$HOOC—CH_2CH=CH—CH_2COOH \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$$

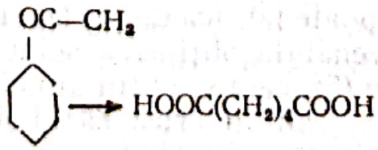
10) De la hexandiol. 1,6-Hexandiolul, care se poate obţine din acetilenă şi formaldehidă prin intermediul alcoolului propargilic (reacţia de etilinare), reacţionează mai uşor cu acidul azotic decît ciclohexanolul şi de aceea, reacţia de oxidare trebuie condusă la temperatură mai joasă; în caz contrar are loc degradarea la acizi inferiori [45].

$$HOCH_2(CH_2)_4CH_2OH \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$$

11) De la caprolactamă. Prin oxidarea cu acid azotic, oxigen sau aer a caprolactamei se obţine, de asemenea, acid adipic:

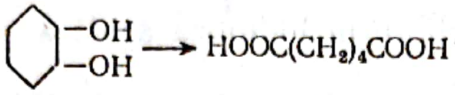


12) De la hexahidroacetofenonă. Prin oxidarea cu acid azotic, oxigen sau aer a hexahidroacetofenonei se obţine acid adipic:

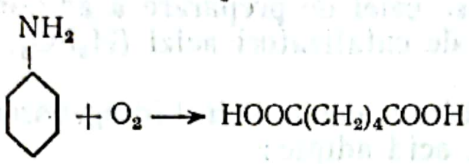


Hexahidroacetofenona poate fi oxidată cu randamente bune la acid adipic, cu ajutorul acidului azotic sau al aerului în fază lichidă. Hexahidroacetofenona se obţine prin hidrogenarea tetrahidroacetofenonei, care la rîndul ei se poate prepara uşor prin condensarea butadienei cu vinil-metil-cetonă [46, 47].

13) De la 1,2-ciclohexandiol. 1, 2-Ciclohexandiolul (hexahidropirocatechina) se oxidează uşor la temperatura de 20—40°C cu acid azotic 50% trecînd în acid adipic cu randament de 95% [43].



14) De la ciclohexil-amină. Prin oxidarea cu acid azotic, aer sau oxigen a ciclohexil-aminei se obţine acid adipic:



Ciclohexil-amina sau produşii de hidrogenare a anilinei, care o conţin, dau prin oxidare cu acid azotic sau cu aer, eventual în prezenţă de catalizatori (de exemplu vanadat de amoniu) acid adipic. Amina poate fi trecută întîi în nitrat, iar acesta este oxidat mai departe cu acid azotic [48, 49].

Ciclohexil-amina este mai greu oxidabilă decît ciclohexanolul, de aceea se lucrează cu acid mai concentrat decît 98% şi la temperaturi mai înalte, 90—100°C. Randamentul variază între 89 şi 94%.

Ciclohexil-amina se poate obţine prin reducerea catalitică a ciclohexanonoximei sau prin reacţia ciclohexanolului cu amoniac.

c. Tehnologie

Obţinerea acidului adipic prin sinteză pornind de la acetilenă, prin intermediul butandiolului (6), tetrahidrofuranului (7), adiponitrilului (8), acidului hidromuconic (butilen-dicarboxilic) (9), eventual prin intermediul hexahidroacetofenonei (12), hexandiolului (13) nu a fost dezvoltată industrial din cauza condiţiilor grele impuse de lucrul cu acetilenă sau oxid de carbon, a temperaturii înalte, a utilajului greu, a coroziunii, a pericolului de explozie şi a exploatării costisitoare.

Alte variante au fost excluse deoarece există rezolvări mai convenabile, pornind direct de la materiile prime sau intermediare la care recurg variantele respective. Astfel nu este convenabilă fabricarea acidului adipic din caprolactamă (11) sau din ciclohexanonă (2), deoarece acestea se obţin din diciclohexanol, din care se poate fabrica direct (1) şi mai economic acid adipic. De asemenea nu este convenabilă obţinerea acidului adipic din ciclohexenă (4) sau din nitro-ciclohexan (5), care se obţin din ciclohexan, din care se poate prepara eventual direct (3) sau în orice caz indirect, dar mai avantajos, acid adipic.

Varianta care pleacă de la ciclohexil-amină (14) nu este preferabilă ciclohexanolului, deoarece reprezintă o cale ocolită în trepte: benzen → nitrobenzen → anilină → ciclohexil-amină → acid adipic.

Oxidarea directă a ciclohexanului la acid adipic (cu acid azotic sau cu aer) nu este practicabilă din cauza conversiilor mici şi a formării produşilor secundari.

Varianta care pleacă de la ciclohexanol (1), cea mai utilizată astăzi în industrie, presupune mai multe posibilităţi în ceea ce priveşte procedeele de aplicare. Procedeul de oxidare cu $KMnO_4$ nu este economic. Metoda de oxidare catalitică cu aer [3] prezintă avantajul unui agent de oxidare ieftin, dar dezavantajul unor conversii mici şi formării de produşi neunitari.

Din ciclohexanol este convenabil să se obţină acid adipic în primul rînd prin oxidare cu acid azotic, un procedeu astăzi consacrat în industrie şi rentabil faţă de celelalte. Acidul azotic este recuperabil iar oxidarea se face în final pe seama aerului.

Producerea industrială a acidului adipic, bazată în cea mai mare parte pe benzen, cuprinde următoarele faze:

— hidrogenarea benzenului la ciclohexan;
— oxidarea ciclohexanului la acid adipic;
— oxidarea ciclohexanului la ciclohexanol, ciclohexanonă;
— oxidarea cilohexanolului (eventual ciclohexanonei) la acid adipic.

1) **Hidrogenarea benzenului la ciclohexan.** Hidrogenarea benzenului, care produce circa 70% din ciclohexanul utilizat în industrie [50], se poate efectua catalitic atît în fază gazoasă, cît şi în fază lichidă.

Hidrogenarea în fază gazoasă se conduce pe catalizatori de platină pe alumină, crom-nichel sau catalizatori de wolfram. Se lucrează la 150—200 at, la o temperatură de 340—350°C şi la o încărcare a reactorului de 0,5 kg/l catalizator·h. Se obţine un produs hidrogenat cu 98,5% ciclohexan, care trebuie purificat pînă la puritatea necesară oxidării prin rectificare [51]. Pe un catalizator de platină pe aluminiu s-au obţinut rezultate bune şi la presiuni joase, de 20 at la 180°C la o încărcare a reactorului de 0,45 kg/kg catalizator·h, şi la un raport molar benzen: hidrogen de 1 : 6. Din 100 kg benzen se obţin în medie 100 kg ciclohexan [52].

Hidrogenarea în fază lichidă este mai răspîndită fiind preferată astăzi în industrie, deoarece productivitatea reactorului este mai mare, iar reglarea temperaturii este mai uşoară. Acest lucru prezintă importanţă deoarece efectul termic al reacţiei de hidrogenare este destul de mare, 51,2 kcal/mol la 200°C şi 40 at [53].

Hidrogenarea benzenului la ciclohexan este o reacţie exotermă cu micşorare de volum; conversia este mai mare la temperatură joasă şi presiune înaltă. Presiunea totală nu influenţează reacţia, dar conversia depinde de presiunea parţială a hidrogenului.

La 200°C, pentru presiuni parţiale ale hidrogenului de peste 3 at, conversia de echilibru este de peste 99,9%, valoare care nu este depăşită la tem-

Scanned with OKEN Scanner

peraturi mai înalte (circa 240°C). Astfel prezintă interes conducerea reacţiei în fază lichidă în care caz presiunea de vapori a benzenului şi a ciclohexanului este de circa 15 at la 200°C.

În fază lichidă, ordinul de reacţie în raport cu benzenul este practic zero. În consecinţă, diluţia benzenului cu ciclohexan nu influenţează viteza de reacţie.

De asemenea, reacţia nu este influenţată de prezenţa gazelor inerte, în afară de oxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat care otrăvesc catalizatorul.

În industrie se lucrează în regim continuu cu două reactoare legate în serie; în primul reactor care lucrează în fază lichidă se obţine cea mai mare parte a conversiei; al doilea reactor lucrează asupra efluentului gazos al reactorului principal şi are rolul de a transforma cantităţile mici de benzen pe care le mai poate conţine.

Se foloseşte un catalizator de Ni-Raney, care poate trata 600 g benzen/h.g catalizator, la presiuni parţiale de hidrogen relativ joase.

Alte tipuri de catalizatori pe bază de nichel au avantajul de a nu fi piroforici la temperatura obişnuită, dar prezintă inconvenientul de a fi pulverulenţi şi greu de folosit în reactorul principal: ei sînt convenabili pentru reactorul final în fază gazoasă, datorită faptului că nu au un conţinut mare de suport inert. Catalizatorii folosiţi impun condiţii de puritate riguroase materiilor prime.

Catalizatorul treptei a doua fiind protejat de primul reactor, otrăvirea se produce numai în reactorul în fază lichidă.

În general cantitatea de sulf conţinută în benzenul care provine de la reformarea catalitică şi de la extracţie este de 1 p.p.m. sau chiar mai puţin; această cantitate mică este suficientă pentru dezactivarea periodică a catalizatorului. Hidrogenul folosit poate, de asemenea, să conţină substanţe nocive pentru catalizator. Hidrogenul sulfurat acţionează asemănător sulfului conţinut în benzen şi trebuie complet eliminat. Oxidul de carbon este un inhibitor eficace al catalizatorului, dar otrăvirea cu oxid de carbon este reversibilă. Anhidrida carbonică acţionează asemănător oxidului de carbon.

În fig. VII. 1 este reprezentată schema simplificată a instalaţiei de hidrogenare în fază lichidă.

Benzenul este practic convertit total în ciclohexan în reactorul cu fază lichidă. Faza lichidă cu catalizatorul în suspensie este eliminată pe la partea inferioară a reactorului şi reinjectată aproape de partea superioară. Această circulaţie externă menţine o turbulenţă suficientă în mediul de reacţie, pentru a asigura o bună suspensie a catalizatorului şi un bun contact catalitic.

Catalizatorii sînt amestecaţi cu ciclohexanul şi introduşi în reactor. Nichel-Raney este piroforic şi este de preferinţă fabricat în situ.

Scanned with OKEN Scanner

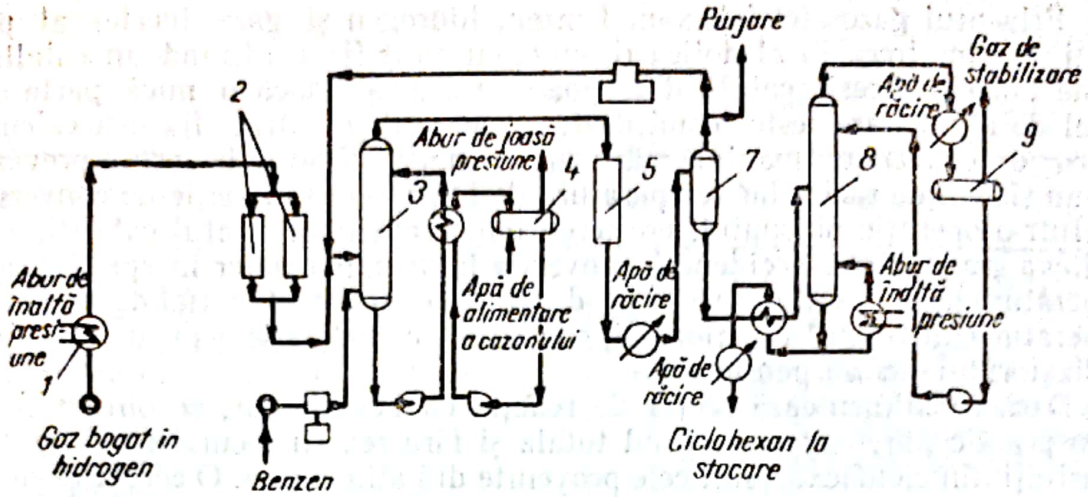


Fig. VII.1. Schema tehnologică a instalaţiei de hidrogenare a benzenului:
1 — preîncălzitor; *2* — turnuri de uscare; *3* — reactor principal; *4* — vas pentru condensarea efluentului; *5* — reactor final; *6* — compresor pentru recirculare; *7* — separator de presiune înaltă; *8* — coloană de stabilizare; *9* — separator.

Reacţia este puternic exotermă, pentru fiecare kilogram de ciclohexan produs fiind necesară îndepărtarea din reactor a aproximativ 350 kcal. S-a căutat să se elimine această căldură, vaporizînd o oarecare cantitate de ciclohexan din separator şi recirculîndu-l, astfel răcit, la reactor. A doua soluţie practicată, mai avantajoasă, este circulaţia externă a mediului de reacţie printr-un schimbător de căldură, unde excesul de calorii este eliminat.

Este necesară menţinerea unei presiuni parţiale de hidrogen la ieşirea din reactor, suficientă pentru antrenarea unei cantităţi de ciclohexan egală cu cantitatea produsă prin reacţie. Dacă acest flux efluent de gaze nu conţine suficienţi compuşi inerţi care să permită antrenarea totală a ciclohexanului produs, o parte din faza gazoasă separată după reactor, trebue recirculată.

Temperatura de lucru şi presiunea parţială a hidrogenului folosite pentru hidrogenarea în fază lichidă permit utilizarea oţelului-carbon pentru utilajele secţiei de reacţie.

Pregătirea suspensiei de catalizator în mediul lichid în circulaţie se efectuează prin utilizarea unui vas cu agitator, care nu permite sedimentarea particulelor solide de catalizator cu un diametru cuprins între 10 şi 100 μ. Trebuie să se ţină seama că densitatea acestora variază cu cantitatea de hidrogen adsorbit.

Forma reactorului şi a circuitului exterior evită punctele moarte în care catalizatorul se poate acumula; catalizatorul care nu este suspendat în lichid nu participă la reacţie şi poate perturba funcţionarea diferitelor instrumente sau aparate. În cazul în care punctele moarte nu pot fi evitate, ele se protejează prin sisteme de injecţie de hidrogen sub presiune înaltă.

Vitezele de curgere prin tuburile schimbătorului exterior cu diametrul de 30 mm sînt alese suficient de mari pentru a evita acumulările de catalizator.

Efluentul gazos (ciclohexan, benzen, hidrogen şi gaze inerte) al primului reactor trece în al doilea reactor, cu strat fix conţinînd un catalizator de nichel. Acest catalizator poate lucra şi dacă o mică parte din fluxul de alimentare este condensat. Reactorul cu strat fix este calculat pentru o conversie maximă de aproximativ 5%. Nu este prevăzut nici un sistem de răcire iar temperatura de ieşire este în funcţie de conversie.

Într-o operaţie obişnuită, creşterea temperaturii în stratul catalitic este de cîteva grade. Dacă accidental conversia în primul reactor începe să scadă, temperatura de ieşire din reactorul de finisare creşte. O astfel de creştere a temperaturii în timpul funcţionării, constituie o indicaţie pentru înlocuirea catalizatorului în suspensie.

Dacă se alimentează secţia de reacţie cu benzen pur, se obţine ciclohexan practic pur, conversia fiind totală şi fără reacţii secundare. Singurele impurităţi din ciclohexan sînt cele provenite din alimentare. O corelaţie empirică între temperatura de congelare a alimentării şi cea a produsului stabileşte că dacă temperatura de solidificare a benzenului descreşte cu o zecime de grad, a ciclohexanului scade cu patru zecimi de grad.

Efluentul gazos provenit din secţia de reacţie este răcit, condensat şi separat în lichid şi gaz.

Lichidul din separator alcătuit în întregime din ciclohexan, se împarte în două fluxuri; parte este recirculat la reacţie, pentru diluarea benzenului, iar restul constituie produsul care se introduce într-o coloană de stabilizare.

Gazele rezultate din separator sînt împărţite în două fluxuri. Cantitatea mai mare este comprimată şi recirculată cu produsul lichid de alimentare spre reactor. Din cel de al doilea flux se recuperează prin răcire ciclohexanul antrenat, iar gazul rezidual, format din hidrogen şi metan, se foloseşte la instalaţia de producere a hidrogenului.

Hidrogenul proaspăt, furnizat de instalaţia de hidrogen, este alcătuit din 90% vol. hidrogen, iar restul din metan.

Ciclohexanul, cu o puritate de 99,7%, rezultat la baza coloanei de stabilizare după schimb de căldură cu reactantul, este răcit şi depozitat sub presiune.

Calitatea ciclohexanului care rezultă, corespunzător pentru oxidare la ciclohexanol, este dată în tabela VII. 3 [54].

Impuritatea caracteristică pentru ciclohexanul provenit din instalaţii mai puţin perfecţionate este benzenul. Deşi conţinutul său în limitele de 0,1—0,5% nu influenţează puternic chimismul şi cinetica procesului de oxidare, totuşi oxidîndu-se într-o măsură mult mai mică decît ciclohexanul, benzenul se acumulează treptat în instalaţiile cu recirculare. La concentraţii mai mari, benzenul frînează procesul de oxidare a ciclohexanului şi impune purificarea suplimentară a acestuia.

Din datele existente în brevete reiese că la oxidarea ciclohexanului în scopul obţinerii acidului adipic, condiţiile pentru puritatea acestuia pot fi mai puţin rigide decît la oxidarea la ciclohexanonă şi ciclohexanol. Aceasta se datoreşte faptului că în primul caz produsele de oxidare se supun unor ac-

Tabela VII. 3

Condiţiile de calitate pentru ciclohexan

Condiţia	Valoarea	Metoda de analiză
Conţinutul în ciclohexan, % mol.	99,5	Cromatografie gaz-lichid
Intervalul de distilare, °C	80,3—81,2	ASTM-D 1078–58
Greutatea specifică la 15,6°C, gf/cm³	0,781	ASTM-D 1298–55
Presiunea de vapori la 37,8°C, kgf/cm²	0,231	ASTM-D 323–52
Sulf, p.p.m.	< 1	ASTM-D 1266-appendix 1
Benzen, % greut.	0,03	Cromatografie gaz-lichid
Culoarea Saybolt	+30	ASTM-D 156–53 T
Cloruri, p.p.m.	< 1	—
Hidrocarburi cu p.t. mai mare, % greut.	0,05	Cromatografie gaz-lichid
Temperatura de congelare, °C	6	ASTM-D 852–60
Nevolatile, g/100 ml	0,0004	ASTM-D 1353–56
Fenol, p.p.m.	< 1	Clorimidă
Alte substanţe în afară de hidrocarburi şi apă, % vol.	0,01	Absorbţie în H_2SO_4

ţiuni suplimentare, iar produsul final — acidul adipic — este purificat prin recristalizare.

Ciclohexanul pur are următoarele constante: indicele de refracţie n_D^{20} 1,42623, densitatea d_4^{20} 0,77855 g/cm³, temperatura de topire 6,554°C, temperatura de fierbere la 760 mm Hg, 70,738°C [55].

În cazul oxidării la ciclohexanonă şi ciclohexanol se poate accepta un ciclohexan cu indicele de refracţie n_D^{20} de 1,4255 şi temperatura de topire de la +3,0 pînă la +6,5°C [56].

Se recomandă ca determinarea conţinutului în hidrocarburi al ciclohexanului să se efectueze spectrofotometric. În domeniul ultraviolet, benzenul are un sistem de benzi de absorbţie suficient de intense, ceea ce permite să se determine concentraţia în benzen pînă la 10^{-3}% [55]. De asemenea, se obţin rezultate bune prin spectrografie în infraroşu [57] şi cromatografie gaz-lichid.

2) **Oxidarea directă a ciclohexanului la acid adipic.** Oxidarea cu aer a ciclohexanului în prezenţa sărurilor metalice drept catalizatori duce la formarea simultană de ciclohexanol, ciclohexanonă şi acid adipic, pe lîngă alţi produşi de oxidare. Deşi nu se poate face o distincţie netă între oxidarea la acid adipic sau cea la ciclohexanol, se pot totuşi selecţiona condiţii care să favorizeze unul sau altul dintre produşi.

Oxidarea în fază lichidă a ciclohexanului cu aer reprezintă un proces înlănţuit, care se realizează prin intermediul radicalilor [58]. Catalizatorii folosiţi au un rol dublu: în primul stadiu al procesului ei iniţiază procesul de oxidare pentru care sînt necesare concentraţii mari de catalizator; în stadiul al doilea, catalizatorii favorizează descompunerea orientată a compuşilor peroxidici, pentru care sînt necesare concentraţii foarte mici de catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidarea directă a ciclohexanului la acid adipic decurge cu randamente mici, maximum 50%. Totuşi, chiar şi la acest randament, procesul de oxidare al ciclohexanului prezintă un anumit interes pe scară industrială.

Într-unul din brevete [59], pentru obţinerea acidului adipic, se propune iniţierea reacţiei cu adaosuri mici de ciclohexanonă şi amestecuri de săruri de metal cu valenţă variabilă (cobalt, cupru, mangan). S-a stabilit că randamentul în acid adipic creşte dacă oxidarea se desfăşoară în prezenţa unui dizolvant inert, acidul acetic dînd cele mai bune rezultate.

Conform unuia dintre exemplele analizate în brevet, se oxidează un amestec compus din 62% ciclohexan, 36,5% acid acetic, 1,5% ciclohexanonă, 0,005% $CoCl_3 \cdot 6H_2O$ şi 0,07% acid clorhidric într-o autoclavă placată cu tantal, care lucrează la 10 at, circa 120°C, viteza aerului 440 l/h la 1 kg de amestec. După 4 h se atinge o conversie de 24%. Faţă de ciclohexanul reacţionat, randamentul în acid adipic este de 48,7%, iar al amestecului de ciclohexanonă + + ciclohexanol de 16%. În felul acesta, randamentul total în produse utile reprezintă 64,7%. Oxidarea aceluiaşi amestec la temperaturi mai joase (100—104°C) şi un alt catalizator (amestec de acetaţi de cobalt, cupru, mangan) dă un randament în acid adipic aproximativ egal (46%).

Oxidarea ciclohexanului cu adaosuri de ciclohexanonă (0,3%) şi naftenat de cobalt (0,1%) se poate efectua şi fără dizolvant, spre deosebire de exemplul anterior, la presiune de 4 at şi temperatură de 125—130°C [60]. Experienţele au fost efectuate atît discontinuu într-un reactor de laborator, cît şi într-o instalaţie mare, cu funcţionare continuă. Şi într-un caz şi în celălalt au fost folosite reactoare cilindrice, avînd un raport între înălţime şi diametru suficient de mare: pentru instalaţia de laborator 40 (la o încărcare de 3 kg) şi pentru instalaţia mare 15 (la o încărcare de 250 kg).

În reactorul de laborator, gradul de oxidare atins este relativ mic, de 12—50%, deoarece oxidarea se întrerupe în mod arbitrar. Din amestecul de produse se distilă ciclohexanul, iar reziduul fără separarea prealabilă a acidului adipic format se trece la oxidare cu acid azotic (*d* 1,4; 420g HNO_3 la 100 g amestec de produse de reacţie) la 60°C, care la sfîrşitul reacţiei se ridică pînă la 100°C. Se obţine acid adipic cu un randament de 60%, faţă de ciclohexanul consumat.

La oxidarea într-o instalaţie mare s-au obţinut viteze de transformare de 1,75% /h faţă de ciclohexanul alimentat. După oxidarea suplimentară cu acid azotic a produselor de reacţie, randamentul în acid reprezenta 70% faţă de ciclohexanul reacţionat.

Într-un alt brevet [61] se arată posibilitatea obţinerii acidului adipic fără necesitatea oxidării suplimentare a produselor de reacţie cu acid azotic. Procesul de oxidare se desfăşoară într-un reactor cilindric la 150°C şi 25 at. În reactor, care conţine 550 p. (în greutate) ciclohexan la care s-a adăugat 1% ciclohexanonă, se introduc pe oră, la temperatură şi presiune normală, 250 p. (în greutate) aer. După atingerea vitezei de reacţie maxime, gazele de evacuare nu mai conţine practic oxigen, şi se trece la funcţionare continuă, în reactor introducîndu-se pe oră 150 p. apă şi 20 p. ciclohexan şi se evacuează soluţia

apoasă de acid adipic. La răcirea produselor de reacţie pînă la —3°C din soluţie cristalizează acidul adipic cu o puritate bună (temperatura de topire 152°C). Soluţia mamă conţine cantităţi mici de acizi monocarboxilici ,ciclohexanol şi ciclohexanonă. Soluţia se diluează cu apă şi se recirculă în reactor. Gazele de evacuare se amestecă cu oxigen pur, 50 p. (în volume), la temperatură şi presiune normală şi se recirculă, de asemenea, în sistemul de reacţie. Se formează 30 p./h (în greutate) acid adipic, ceea ce corespunde unui randament de 86% faţă de cel teoretic, la o viteză de oxidare a ciclohexanului de 3,6%/h, faţă de cantitatea alimentată.

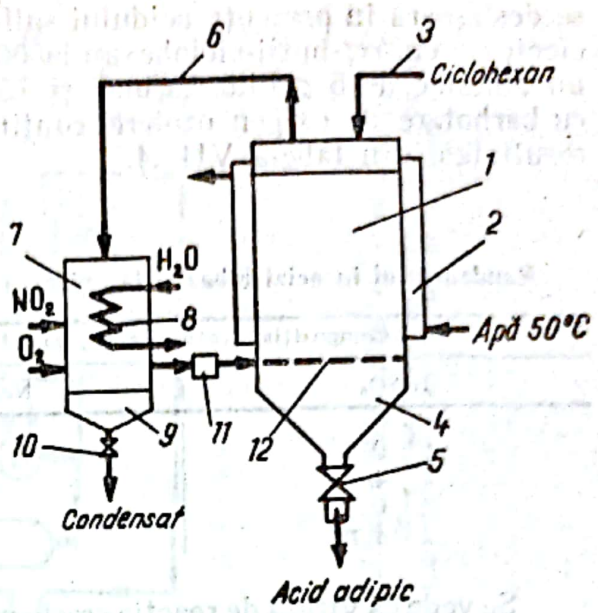
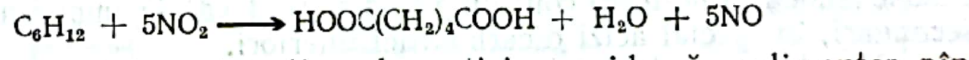


Fig. VII.2. Schema procesului de oxidare continuă a ciclohexanului la acid adipic, cu bioxid de azot:

1 — reactor; *2* — manta termostatată; *3* — racord de alimentare pentru ciclohexan; *4* — zona de depunere a cristalelor de acid adipic; *5* — ştuţ pentru evacuarea acidului adipic; *6* — racord pentru evacuarea gazelor reziduale; *7* — rezervor de amestecare; *8* — serpentină de răcire; *9* — separare condensat; *10* — racord pentru evacuarea condensatului; *11* — pompă; 12 — ţeavă inelară perforată.

Un interes deosebit îl prezintă şi obţinerea acidului adipic prin oxidarea ciclohexanului cu oxigen legat, cum şi cu ozon. Astfel, s-a propus oxidarea continuă a ciclohexanului la acid adipic cu bioxid de azot [62]:



$$C_6H_{12} + 5NO_2 \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH + H_2O + 5NO$$

Oxidul de azot format în timpul reacţiei se oxidează suplimentar pînă la bioxid de azot, cu oxigen pur sau cu aer şi se trece din nou la oxidare. În felul acesta bioxidul de azot serveşte drept catalizator, consumul său datorindu-se numai reacţiilor secundare şi pierderilor mecanice.

Schema procesului este reprezentată în fig. VII. 2.

Oxidarea ciclohexanului la acid adipic cu bioxid de azot are loc la presiune obişnuită şi la temperatura de 50°C.

Gazele de evacuare care conţin vapori de apă, oxid de azot şi bioxid neconsumat trec prin conductă în rezervorul de amestecare, unde se răcesc. Pentru completarea pierderilor se alimentează bioxidul de azot proaspăt. Oxigenul se introduce, de preferinţă, ozonat.

La început, procesul se desfăşoară lent, astfel încît în primele 44 h se formează în total numai 5,14% acid adipic faţă de ciclohexanul alimentat; apoi viteza de reacţie creşte şi la funcţionarea continuă a sistemului atinge 5%/h. În brevet sînt examinate o serie de variante posibile ale acestui proces şi posibilitatea folosirii catalizatorilor pentru accelerarea sa.

Oxidarea naftenelor (din care şi ciclohexanul) se poate executa şi cu ozon [63]. La 40—80°C, viteza de oxidare creşte considerabil, dacă reacţia

se desfăşoară în prezenţa acidului sulfuric şi a ionului bicromat. Experienţe efectuate cu *terţ*-butil-ciclohexan la 50°C şi presiune normală, alimentîdu-se un amestec de 5 g hidrocarburi şi 75—100 g apă, într-un reactor de sticlă cu barbotare de oxigen ozonat, conţinînd 5% ozon, timp de 6 h, au dus la rezultatele din tabela VII .4.

Tabela VII. 4

Randamentul în acizi bibazici la oxidarea naftenelor cu ozon în prezenţă de bicromat

Compoziţia stratului apos, mol/l		Randamentul în acizi dicarboxilici, % mol
H_2SO_4	Na_2Cr_2O	
0	0	0,0
4 m	0	8,0
0	1 m	3,5
4 m	1 m	49,0

Se vede că viteza de reacţie creşte mult ca urmare a prezenţei comune a bicromatului şi acidului sulfuric în fază apoasă.

Schema unei instalaţii industriale de oxidare la acid adipic este reprezentată în fig. VII.3.

Deşi nu se cunosc încă rezolvări industriale ale acestui procedeu el rămîne o rezervă de viitor.

3) **Oxidarea ciclohexanului la ciclohexanol, ciclohexanonă.** Oxidarea ciclohexanului, efectuată industrial cu aer, dar studiată şi cu alţi agenţi de oxidare, poate fi condusă pentru formarea preferenţială de ciclohexanol şi ciclohexanonă, amestecul conţinînd însă şi acid adipic împreună cu produşi secundari, în special acizi dicarboxilici inferiori.

Amestecul rezultat poate fi oxidat ca atare, cu acid azotic la acid adipic sau poate fi în prealabil separat.

Acidul adipic se separă prin extracţie şi cristalizare, ciclohexanolul se separă de ciclohexanonă prin distilare şi poate fi oxidat la acid adipic sau dehidrogenat la ciclohexanonă; aceasta din urmă se foloseşte în fabricaţia ε-caprolactamei (v. acolo).

Oxidarea ciclohexanului cu oxigen, limitată la conversii mici, dă un amestec de reacţie care, după îndepărtarea ciclohexanului nereacţionat, constă din 28,4% ciclohexanonă, 29,6% ciclohexanol, 3,2% esteri ciclohexilici, 0,6% ciclohexanil-ciclohexil-eter, o cantitate mică de 1,2-ciclohexandiol şi 22,2% substanţe neantrenabile cu vapori de apă ca esteri adipici, acid δ-formilvaleric, acid ε-hidroxi-caproic şi esterii lor etc. [64].

S-a propus ca oxidarea ciclohexanului să aibă loc în prezenţa unei soluţii alcaline [65], care se adaugă integral la început sau se introduce treptat pe toată durata procesului de oxidare. În prezenţa soluţiei alcaline, oxidarea ciclohexanului este frînată, şi pentru obţinerea unei viteze corespunzătoare este necesară o temperatură de 150—160°C, chiar în prezenţa unui catalizator de naftenat de cobalt, la presiunea de 20—35 at. La 160°C, în decurs de 2 h,

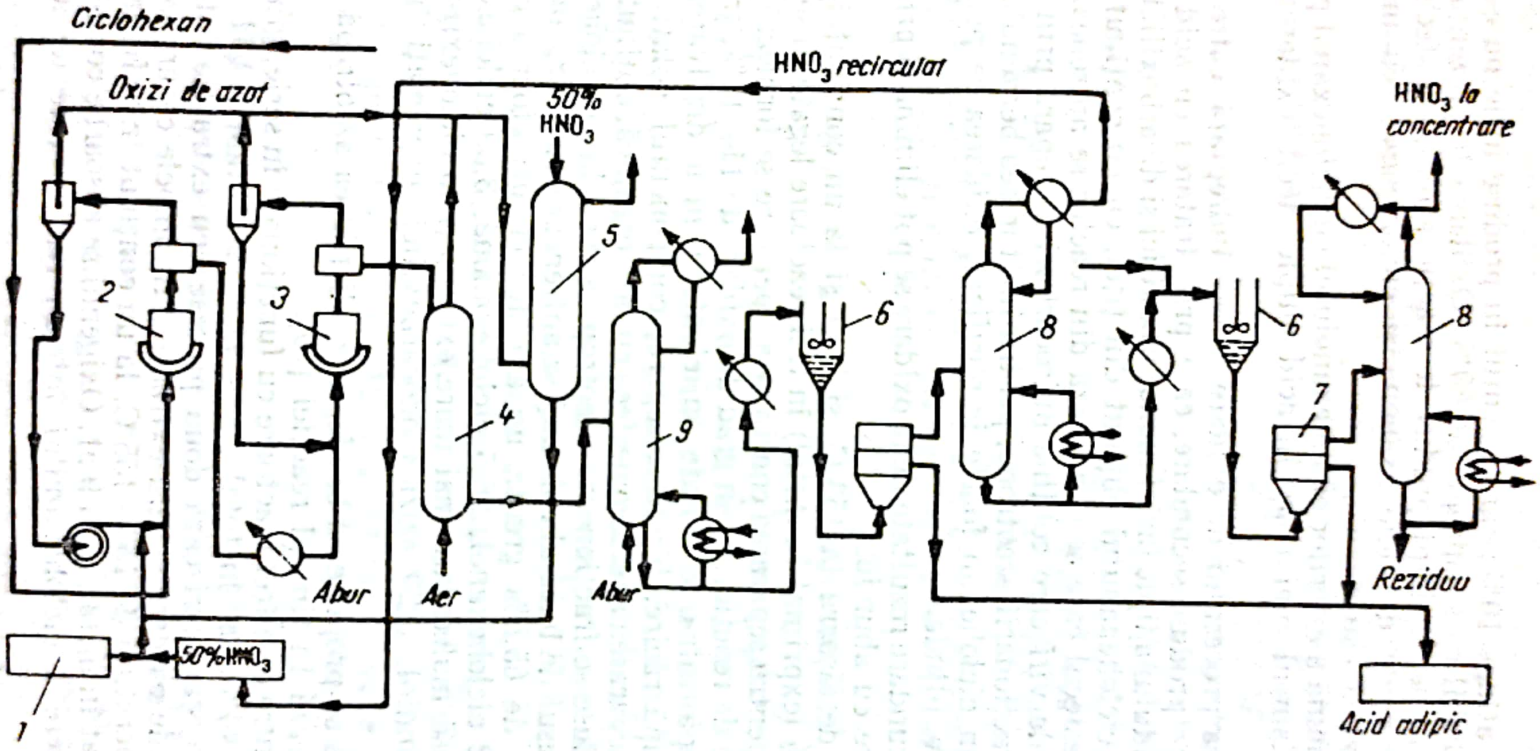


Fig. VII.3. Schema tehnologică a unei instalații industriale de oxidare a ciclohexanului la acid adipic:
1 — rezervor pentru catalizator cu V; *2, 3* — reactoare; *4* — coloană de desorbție; *5* — coloană de absorbție; *6* — vase de cristalizare; *7* — centrifugă; *8* — coloane de distilare; *9* — coloană pentru separarea ciclohexanului nereacționat.

Scanned with OKEN Scanner

gradul de oxidare atinge 10%; randamentul în produse utile nu este indicat în brevet, dar probabil că se apropie de 80%. Oxidarea în prezenţa soluţiilor alcaline permite obţinerea drept produs de reacţie a unui amestec format din părţi aproximativ egale de ciclohexanonă şi ciclohexanol, cu un conţinut foarte mic în acizi şi esteri.

Oxidarea comună a esterilor ciclohexanolului cu ciclohexanol pur cu acid azotic dă un randament mai mare în acid adipic decît oxidarea separată [66, 67].

Perfecţionarea procesului de oxidare a fost îndreptată către reducerea concentraţiei acelor produse secundare, care prin tratarea cu acid azotic nu duc la formarea acidului adipic (acizi monocarboxilici şi dicarboxilici inferiori).

La oxidarea ciclohexanului obţinut din ţiţei, cu un conţinut mai mare în impurităţi, amestecul care se evacuează din reactor se antrenează cu abur [68]. Fracţiunea de vîrf care conţine hidrocarburi se separă prin spălare cu apă şi se supune fracţionării azeotrope, pentru înlăturarea benzenului. În felul acesta, chiar cu un ciclohexan foarte impurificat, oxidarea se poate efectua în condiţii relativ blînde.

Produsele secundare rezultate de la oxidare se pot elimina şi prin extracţie cu apă şi antrenare cu abur [69].

Oxidarea se desfăşoară la 153°C şi 9 at şi la un conţinut în naftenat de cobalt de 10^{-4}% (exprimat în metal) în trei reactoare legate în serie, prevăzute cu răcitoare pentru separarea continuă a apei care se formează în timpul reacţiei. Produsele de reacţie, cu un grad de oxidare de 11—12%, trec imediat la extracţie cu apă într-o cantitate suficientă pentru dizolvarea acidului adipic format. După răcire, fazele se separă, componentul volatil se distilă cu abur, iar după separarea apei se amestecă cu faza organică, obţinută anterior. Amestecul de produse se fracţionează azeotrop, separîndu-se ciclohexanul care se recirculă. Produsul de bază al coloanei se antrenează cu abur, obţinîndu-se cu un randament de 65,5% greut., un amestec cu următoarea compoziţie, în % greut.: 29,2 ciclohexanol, 26,5 ciclohexanonă, 3,39 ciclohexil-formiat, 1,93 esteri cu masă moleculară mai mare exprimaţi în ciclohexil-valerianat, 0,53 1,2-ciclohexandiol, 3,29 acizi monocarboxilici, exprimaţi în acid valerianic.

În acest sens se propune să se efectueze distilarea azeotropă continuă a apei care se formează în timpul reacţiei [70].

În fiecare dintre cele trei reactoare cu funcţionare în serie, gradul de oxidare reprezintă 3—4%, iar în total 10,4—11,4%. În tabela VII. 5 sînt prezentate datele care caracterizează două procese: cu extracţie între faze, cu apă, a produselor de oxidare şi fără extracţie. În ambele cazuri, oxidarea s-a desfăşurat la temperatura de 153—155°C, la un conţinut în naftenat de cobalt de 10^{-4}%, exprimat în metal, şi la 9 at. Oxigenul se absoarbe complet. Timpul mediu de menţinere a ciclohexanului într-un reactor este de aproximativ 15 min.

Din tabelă se vede că în primul caz randamentul total în produse utile este vizibil mai mare decît în al doilea şi practic nu depinde de intensitatea procesului. Randamentul în produse utile creşte dacă ciclohexanul separat

Tabela VII. 5

Caracteristicile procesului cu trei faze, cu extracţie între faze a ciclohexanului cu apă şi fără aceasta

Compusul	Randamentul faţă de ciclohexanul reacţionat[1])					
	Cu extracţie, grad de transformare 10,4% mol.			Fără extracţie, grad de transformare 11,4% mol.		
	I	*II*	*III*	*I*	*II*	*III*
Ciclohexanonă	23,4	25,2	31,0	28,5	29,2	29,2
Ciclohexanol	40,5	40,9	36,0	43,7	33,6	29,0
Hidroperoxid de ciclohexil	10,3	8,8	6,9	9,7	3,5	2,0
Acid adipic	6,1	5,8	6,5	6,0	7,5	9,7
Suma produselor utile	80,3	80,7	80,4	87,9	73,8	69,9
Oxid şi bioxid de carbon	1,9	2,3	2,8	2,2	2,9	3,3
Alţi acizi	7,0	5,4	4,9	6,1	7,0	8,0

[1]) Gradul de transformare a ciclohexanului în fiecare reactor reprezintă 1/2 din gradul total. Pentru reactoarele *II* şi *III* se arată randamentul total ţinînd seama de reacţia din reactoarele anterioare.

prin distilare azeotropă din ultimele două reactoare este recirculat în primul reactor.

Produsele obţinute pot fi trecute la oxidarea suplimentară cu acid azotic direct sau după distilarea preliminară a compuşilor volatili [69].

Din lucrările examinate se vede că rezultate bune (randament şi calitatea produselor) s-au obţinut la grade mici de oxidare. Mărirea gradului de oxidare peste 10—15% duce la o creştere considerabilă a proceselor secundare. Încercări de a găsi condiţii de desfăşurare a reacţiei care să permită obţinerea unor rezultate bune la un grad mare de oxidare [71, 72] au condus la oxidarea ciclohexanului dizolvat într-un mediu inert.

Acetona şi alcoolul *terţ*-butilic contribuie la mărirea vitezei de oxidare; astfel, la 136—137°C şi în acelaşi debit de aer, gradul de utilizare a oxigenului la oxidarea ciclohexanului reprezintă în medie 35%, iar la oxidarea amestecului de ciclohexan cu butanol (2 : 1) 76%. Oxidarea cu adaosuri de butanol determină o creştere vizibilă a randamentului în produse utile (tabela VII.6).

Tabela VII. 6

Oxidarea ciclohexanului în prezenţa alcoolului *terţ*-butilic

Obiectul măsurării	Condiţiile de oxidare şi randamentul produselor faţă de C_6H_6 reacţionat, % mol	
	Fără dizolvant	Ciclohexan : butanol 1 : 2
Timpul de oxidare, h	2,0	3,5
Intensitatea reacţiei	14	52
Acid adipic	26	33
Ciclohexanol + ciclohexanonă	18	25
Suma produselor utile	44	58

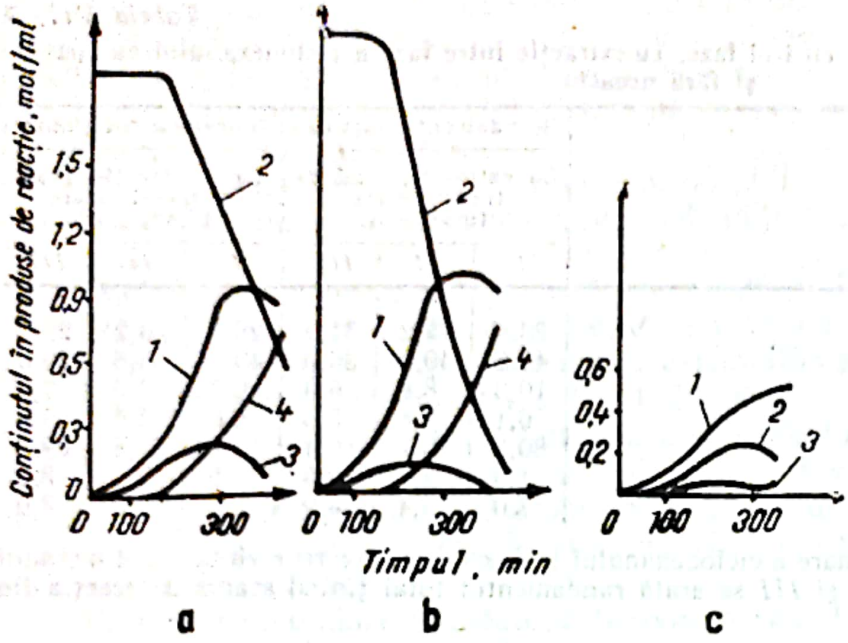


Fig. VII.4. Curbele cinetice de acumulare a produselor de reacție la oxidare, la 130°C:

a — capul anol; *b* — ciclohexan-ciclohexanol pur; *c* — ciclohexanol pur: *1* — acetonă; *2* — alcool *terț*-butilic; *3* — hidroperoxid de ciclohexil; *4* — acizi dicarboxilici.

S-a studiat şi oxidarea fracţiunii uşoare obţinută la rectificarea produselor de hidrogenare a fenolului [73]. Acest „cap de anol" constă din 80% mol. ciclohexan şi 20% mol ciclohexanol şi conţine ca impurităţi apă şi izopropil-ciclohexan.

Oxidarea s-a efectuat cu un amestec echimolecular de oxigen şi azot la 20 at, debit de aer 30 l/h şi 130—150°C.

La 130°C viteza de oxidare a amestecului este apropiată de viteza de oxidare a ciclohexanului pur, iar la temperaturi mai înalte, oxidarea este mai rapidă.

În fig. VII. 4,*a* sînt prezentate curbele cinetice de acumulare a produselor de reacţie şi de consum a ciclohexanului. Reacţia decurge autocatalitic, curbele cinetice ale produşilor intermediari trec printr-un maxim; acizii dicarboxilici constituie produsul final. În general, curbele sînt asemănătoare celor de la oxidarea ciclohexanului pur (fig. VII. 4,*c*), cu excepţia curbei ciclohexanului (fig. VII. 4,*b*). Deosebirile constau în faptul că la oxidarea acestei fracţiuni, concentraţia maximă a cetonei este dublă faţă de concentraţia acesteia la oxidarea ciclohexanului pur; concentraţia hidroperoxidului de ciclohexil este, de asemenea, mult mai mare (0,2 mol/l faţă de 0,05 mol/l).

* * *

Cea mai eficace dintre metodele cunoscute în prezent de mărire a randamentului în ciclohexanonă şi ciclohexanol la oxidarea ciclohexanului o constituie operarea la conversii mici, deşi cheltuielile pentru separarea reactanţilor netransformaţi prin rectificare cresc foarte mult. Aceste cheltuieli pot fi compensate într-o anumită măsură prin utilizarea căldurii de reacţie [74].

Pînă în prezent nu s-au găsit catalizatori cu ajutorul cărora să se poată mări substanţial conversia la menţinerea unui randament mare în acetonă şi alcool, deoarece acelaşi radical de peroxid reacţionează atît cu reactanţii cît şi cu produsele de oxidare.

Ţinînd seama de faptul că ciclohexanona şi ciclohexanolul se oxidează uşor, metoda cea mai accesibilă de mărire a randamentelor o constituie ridicarea temperaturii cu reducerea corespunzătoare a timpului de reacţie.

O altă metodă de mărire a randamentului în cetonă şi alcool se reduce la întreruperea reacţiei în faza de formare a hidroperoxidului de ciclohexil. În condiţii obişnuite de oxidare (reactor de oţel, folosirea catalizatorilor de săruri metalice), concentraţia hidroperoxidului este mică şi creşte, practic, paralel cu creşterea concentraţiei în ciclohexanol şi ciclohexanonă [75].

Viteza de oxidare a hidroperoxidului de ciclohexil este de cîteva ori mai mică decît a ciclohexanonei şi ciclohexanolului. În condiţii de desfăşurare a reacţiei în care hidroperoxidul se acumulează în concentraţii mari (reactoare emailate sau de metale inerte), se poate mări considerabil randamentul în produse utile. Descompunerea hidroperoxidului se poate dirija aproape complet prin alegerea catalizatorului, spre formarea ciclohexanonei, cînd practic nu se pierde aproape nimic pentru procesele secundare.

Este posibilă crearea unei scheme de oxidare a ciclohexanului direct la ciclohexanonă [75]. Pentru aceasta este necesară separarea ciclohexanonei din produsele de oxidare ale ciclohexanului şi recircularea la reacţie a ciclohexanului şi ciclohexanolului. Pentru acest scop rezultate bune se pot obţine folosind metodele chimice. Una dintre aceste metode cu folosirea bisulfatului de sodiu a fost încercată şi a dat rezultate pozitive [75, 76]. Dacă hidrocarbura care a rămas după extracţia ciclohexanonei se poate separa de impurităţile care frînează oxidarea (săruri, acizi etc.), această schemă de prelucrare a ciclohexanului poate să fie susceptibilă de dezvoltări.

Pentru ca să se precizeze contribuţia principalilor parametri la desfăşurarea procesului s-a efectuat oxidarea ciclohexanului cu aer, în regim continuu (fig. VII.5) în următoarele condiţii [56]: presiunea 18—24 at, temperatura 130—140°C, debitul de ciclohexan 55—60 g/h, debitul de aer 12 m^3/h, concentraţia catalizatorului 3 g/100 g ciclohexan.

În aceste condiţii, conversia ciclohexanului este de 12%. Ţinînd seama de produsele de oxidare conţinute în stratul de hidrocarburi şi în stratul apos, cum şi de ciclohexanolul esterificat, amestecul de reacţie rezultat din reactor conţine 3,5% ciclohexanonă, 3,9% ciclohexanol (dintre care 2,8% liber şi 1,1% esterificat), acizi organici (3,2% calculaţi ca acid adipic).

Acizii organici, pe baza analizei cromatografice, au următoarea compoziţie: 80% acid adipic şi 20% alţi acizi bibazici (oxalic, succinic şi glutaric).

Astfel conţinutul în produse utile, ţinînd seama de ciclohexanonă, ciclohexanol şi acid adipic este de 80%, iar inclusiv toţi acizii bibazici, de 87% faţă de ciclohexanul reacţionat.

Dacă ciclohexanul conţine apă, conversia scade la 11,3%. Totodată raportul între ciclohexanonă şi ciclohexanol se modifică mult în favoarea ciclohexanolului, iar cea mai mare parte din ciclohexanol apare în faza organică sub formă de esteri.

Această modificare pronunţată se poate explica prin faptul că apa are o influenţă negativă asupra procesului de oxidare a ciclohexanului; moleculele de apă blochează catalizatorul şi îi reduce activitatea. În prezenţa apei, oxi-

Scanned with OKEN Scanner

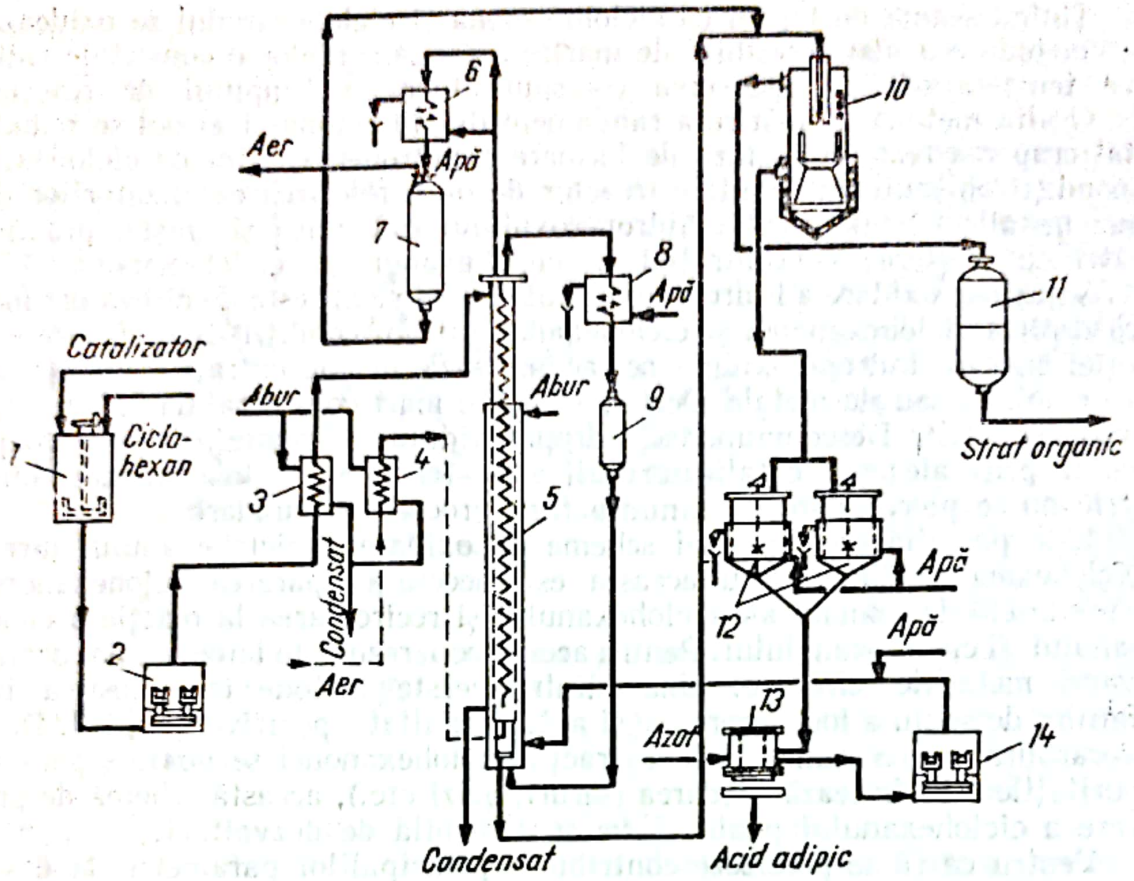


Fig. VII.5. Schema tehnologică a instalaţiei experimentale de oxidarea ciclohexanului cu aer sub presiune:

1 — vas de amestecare; *2,14* — pompe; *3,4* — preîncălzitoare; *5* — reactor *6,8* — condensatoare; *7* — separator; *9* — vas de egalizare; *10* — decantor; *11* — colector pentru stratul organic; *12* — vase de cristalizare; *13* — filtru de presiune.

darea decurge în sensul formării unei cantităţi mai mari de ciclohexanol şi a unei cantităţi mai mici de ciclohexanonă, iar oxidarea ciclohexanului se dezvoltă cu viteză suficientă numai la temperaturi mai înalte.

Cînd ciclohexanul conţine benzen, conversia scade şi mai mult, pînă la 8,6%, deoarece se acumulează trecînd în fracţiunea de ciclohexan recirculat şi introdusă la oxidare. Astfel, de la un conţinut în benzen de 0,007% în ciclohexan iniţial, după două săptămîni de funcţionare continuă, ciclohexanul conţine 0,5% benzen, iar după o lună 2,5%.

Acţiunea dăunătoare a benzenului constă probabil în faptul că pe măsura acumulării sale, viteza de întrerupere a reacţiei înlănţuite creşte. Dacă viteza de întrerupere depăşeşte viteza de iniţiere a lanţului, procesul de oxidare a ciclohexanului încetează complet. De aceea, la început, la un conţinut mic în benzen al ciclohexanului, rolul său negativ este neobservat; cînd concentraţia lui însă creşte, scade vizibil viteza de oxidare, deci şi conversia ciclohexanului.

Deşi viteza de oxidare poate fi corectată chiar la o concentraţie relativ mare a benzenului prin ridicarea temperaturii procesului, totuşi, după cum s-a mai arătat, intervalul optim de temperatură pentru procesul de oxidare a ciclohexanului fiind de 130—140°C, ridicarea temperaturii peste 140°C nu este recomandabilă.

Deoarece procesul de oxidare a ciclohexanului în intervalul de temperaturi arătat se realizează în domeniul cinetic, este posibil să se lucreze la debite mici de oxigen, menţinîndu-se acelaşi randament în produse utile.

Micşorînd debitul de aer introdus pentru oxidare pînă la 6,5 m³/h, conţinutul în oxigen evacuat scade la 2—3%, faţă de 10%, la un debit de 12 m³/h, la conversii ale ciclohexanului şi randamente în produse utile invariabile. Micşorarea debitului de aer introdus pentru oxidare asigură o reducere însemnată a consumurilor de energie pentru comprimarea lui şi o scădere a pierderilor în ciclohexan antrenat cu gazele reziduale.

Separarea stratului apos şi a stratului organic după reactor are loc într-un decantor cu acţiune continuă, la presiune atmosferică. Stratul apos, care conţine acizi organici, ciclohexanonă şi ciclohexanol în soluţie se recirculă la oxidare, iar stratul organic se evacuează printr-un închizător hidraulic într-un recipient pentru neutralizare. În recipient se introduce soluţie apoasă de hidroxid alcalin 14%, care percolează prin stratul organic datorită diferenţei de greutate specifică.

Determinarea experimentală a coeficienţilor de repartiţie ai ciclohexanonei, ciclohexanolului şi acizilor organici între ciclohexan şi apă a permis să se stabilească că este preferabilă separarea stratului apos de stratul organic la temperaturi înalte. Astfel, coeficientul de repartiţie al acidului adipic între apă şi ciclohexan variază de la 31,7 pînă la 90 la 20°C; între apă şi ciclohexanonă de la 0,226 la 0,121 la 70°C, iar între apă şi ciclohexanol de la 0,105 la 0,0925 la70°C.

La temperaturi înalte (70—100°C) se poate obţine în felul acesta un strat organic care să conţină o cantitate minimă de acizi, ceea ce reduce consumul de alcalii pentru neutralizare. Totodată scade apreciabil concentraţia de ciclohexanonă şi ciclohexanol a stratului apos. În afară de aceasta, la ridicarea temperaturii scade timpul de separare în faze din cauza micşorării tensiunii superficiale.

Separarea ciclohexanului nereacţionat de ciclohexanol şi de ciclohexanonă are loc prin distilare într-un sistem de cinci coloane (fig. VII.6).

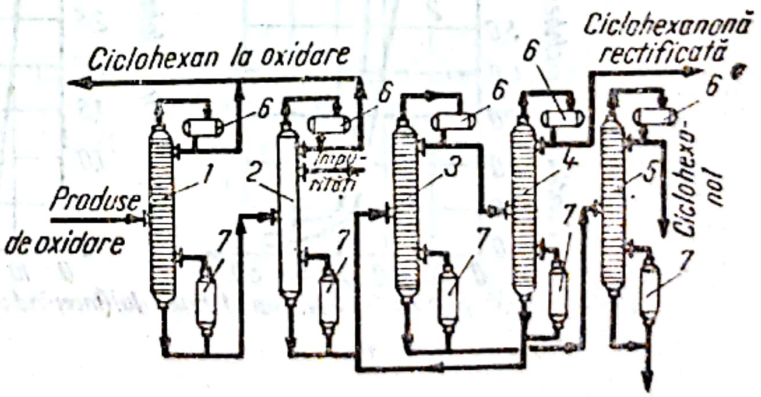


Fig. VII.6. Schema instalaţiei de separare a produselor de oxidare a ciclohexanului:

1 — coloană pentru distilarea ciclohexanului; *2* — coloană pentru îndepărtarea resturilor de ciclohexan; *3* — coloană pentru obţinerea ciclohexanonei brute; *4* — coloană pentru rectificarea ciclohexanonei; *5* — coloană pentru separarea ciclohexanolului; *6* — condensatoare; *7* — refierbătoare.

În prima coloană intră din decantor faza organică neutralizată în prealabil. După distilarea principalei cantităţi de ciclohexan, amestecul de produse de oxidare care conţine 1—3% ciclohexan trece în a doua coloană, unde distilă resturile de ciclohexan şi impurităţile, apoi în coloana a treia, unde se separă ciclohexanona de 95% care este supusă după aceea unei rectificări înaintate suplimentare în coloana a patra. Lichidul din baza coloanei a treia, care reprezintă un amestec de ciclohexanol, esteri ciclohexilici ai acidului adipic şi alţi produşi de condensare superiori, este trecut în coloana a cincea, în care are loc distilarea ciclohexanolului. Lichidul din baza acestei coloane poate fi oxidat pînă la acid adipic cu acid azotic sub presiune sau hidrolizat cu soluţie de hidroxid alcalin, urmată de separarea ciclohexanonei şi ciclohexanolului. Condiţiile de funcţionare ale coloanelor sînt date în tabela VII.7. În fig. VII.7 este reprezentată variaţia compoziţiei pe înălţimea coloanei în funcţie de raţia de reflux.

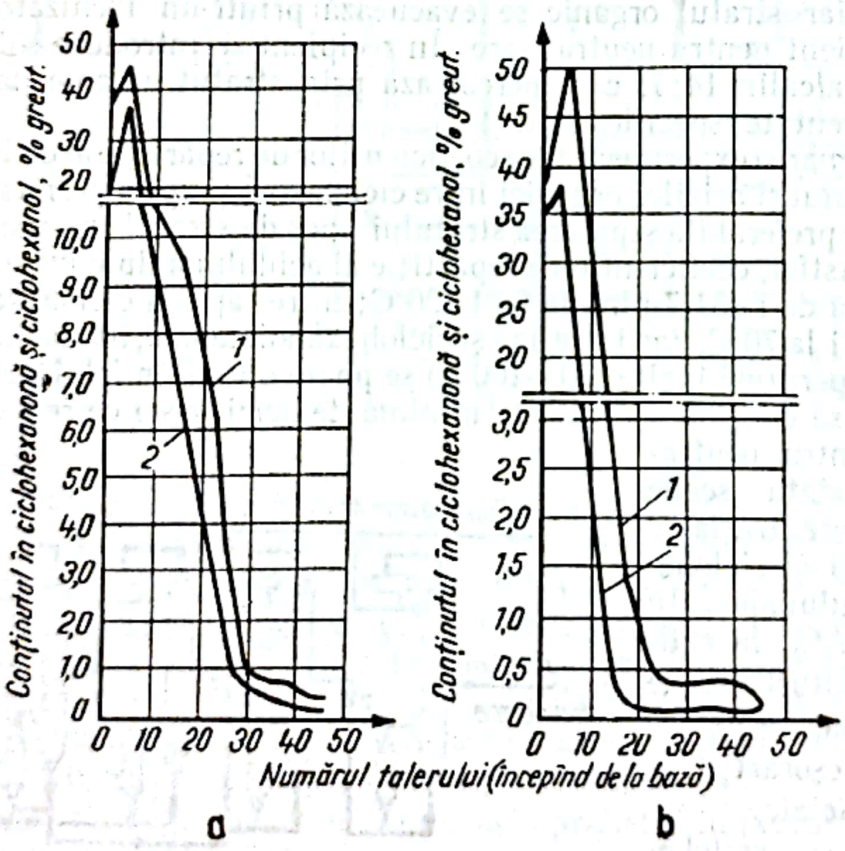


Fig. VII.7. Variaţia concentraţiei în ciclohexanonă şi ciclohexanol a lichidului de pe talerele coloanei 1 în funcţie de raţia de reflux şi la un conţinut în ciclohexan al lichidului de bază de sub 0,1%:

a — cifra de reflux 1; *b* — cifra de reflux ∞: *1* — conţinutul în ciclohexanonă; *2* — conţinutul în ciclohexanol.

Tabela VII. 7

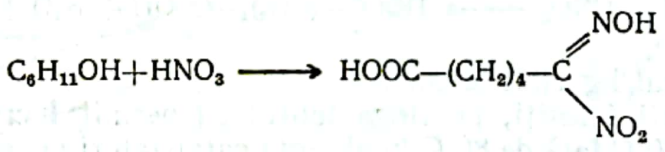
Principalii parametri ai schemei de separare a produselor de oxidare a ciclohexanului

Nr. coloanei	Presiunea[1]		Temperatura, °C		Raţia de reflux	Nr. talerelor de lucru (sau înălţimea umpluturii)
	vîrf	bază	vîrf	bază		
1	1	1,3	80—81	155—160	0,7	35
2	1	1,3	120	160—165	3,0	(7)
3	30	250	61—65	130—140	5,0	65
4	30	250	61—62	130—140	5,0	65
5	30—50	250	81	140—150	5,0	65

[1]) La coloanele 1 şi 2 presiunea este dată în atmosfere, iar la celelalte coloane în milimetri coloană mercur.

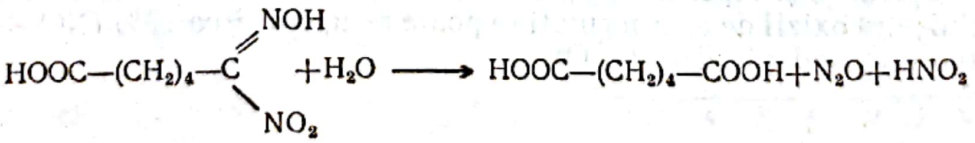
4) **Oxidarea ciclohexanolului la acid adipic.** Oxidarea ciclohexanolului (respectiv a amestecului de ciclohexanol-ciclohexanonă) în acid adipic are loc în fază lichidă, la temperaturi cuprinse între 55 şi 85°C, cu HNO_3 50—70%, în prezenţa catalizatorilor de cupru şi vanadiu, atingîndu-se randamente peste 90—91% [77].

Reacţia decurge în trepte. Acidul azotic reacţionează cu ciclohexanolul pentru a forma acid 6,6-nitrohidroxi-imino-hexanic [78]:



reacţia fiind catalizată de metavanadatul de amoniu şi ioni de cupru se foloseşte 0,1% vanadat şi 0,25% cupru, faţă de mediul de reacţie.

Acidul format este hidrolizat la acid adipic:



Acidul azotos trece mai departe în acid azotic şi azot elementar.

Produşii gazoşi de reacţie sînt: oxizi de azot, bioxid de carbon şi azot; bioxidul de carbon rezultă din ruperea lanţului de şase atomi de carbon,

cu formare de acizi bibazici inferiori: glutaric, succinic, oxalic; compoziţia gazelor rezultate din reacţie este dată în tabela VII.8.

Tabela VII. 8

Compoziţia gazelor reziduale la oxidarea sistemului ciclohexanol-ciclohexanonă la presiune atmosferică, în proces continuu

Compoziţia iniţială	Cantitatea mol	Compoziţia gazelor reziduale, mol				Acid adipic format chimic
		Oxizi recuperabili		Oxizi nerecuperabili		
		$NO + NO_2$	HNO_3	N_2O	HNO_3	
Ciclohexanol	1,0	0,32	0,32	0,92	1,84	0,92
Ciclohexanonă						
Ciclohexanol: ciclohexanonă 52:50	1,0	0,46	0,46	0,69	1,38	0,95
Ciclohexanol: ciclohexanonă	1,0	0,36	0,36	0,90	1,80	0,93
amestec brut	0,453 [1]	—	0,195 [1]	—	0,467 [1]	0,453 [1]

[1] În kilograme

Acidul adipic format este stabil în condiţiile de reacţie.

Efectul termic al reacţiei globale:

$$C_6H_{11}OH + HNO_3 \longrightarrow HOOC-(CH_2)_4-COOH + N_2O + N_2 + H_2O$$

este de 3420 kcal/kg ciclohexanol.

Catalizatorii folosiţi, pe lîngă faptul că permit lucrul la temperaturi mai joase, 55—60°C faţă de 80°C în absenţa catalizatorilor, au acţiuni diferite; metavanadatul de amoniu favorizează formarea acidului adipic şi diminuează formarea acidului oxalic, iar ionii de cupru frînează formarea acidului glutaric. Cei doi catalizatori folosiţi împreună au un efect sinergetic [64, 79]; în condiţii comparative, vanadatul singur dă un randament de 74%, cupru 85%, şi împreună 91%.

Recuperarea şi regenerarea acidului azotic este importantă în economia procesului; din oxizii de azot formaţi se poate recupera circa 17% ($NO + NO_2$), restul reprezentînd pierderi (N_2O).

* * *

Efectuarea reacţiei în regim discontinuu cu concentraţii uzuale de: acid azotic — ciclohexanol şi ciclohexanonă — catalizator, este legată de pericole. Reacţia începe de la temperatura mediului ambiant, temperatura ridicîndu-se treptat pînă la 40°C, cînd are loc o creştere bruscă (100°C în 3 s); în aceste condiţii reacţia nu este controlabilă.

Din această cauză, reacţia se conduce semicontinuu, la capacităţi pînă la 3500 t/an [64, 78] sau continuu la capacităţi mai mari.

Raportul optim între componentele catalizatorului s-a verificat în experienţele de oxidare a ciclohexanolului cu acid azotic de concentraţie 55%, la raportul molar $HNO_3 : C_6H_{11}OH$ de 3. Temperatura primei faze de oxidare (introducerea materiei prime) a fost de 60°C, iar a celei de a doua (oxidarea finală) 100°C. Concentraţia totală a catalizatorului a fost 0,01 mol/l. Raportul între componentele catalizatorului a variat în tot intervalul de concentraţii.

Rezultatele experienţelor [79] sînt reprezentate în fig. VII.8, indicînd un raport molar optim Cu : NH_4VO_3 egal cu 1 şi care diferă sensibil de raportul molar folosit în alte lucrări (5,5) [6, 12, 13].

Influenţa presiunii asupra randamentului în acid adipic la oxidarea ciclohexanolului cu HNO_3 60% a fost studiată în intervalul de 1—15 at. Concentraţia totală a catalizatorului a fost de 0,03 mol/l acid azotic, temperatura primei faze de oxidare de 55°C, a celei de a doua faze de 90—100°C, iar raportul molar între acidul azotic şi ciclohexanol de 6. Variaţia randamentului în acizi bibazici şi bioxid de carbon, în funcţie de presiune, este reprezentată în fig. VII.9.

Randamentul în acid adipic în funcţie de presiune prezintă un maxim marcat, indicînd presiunea optimă de reacţie.

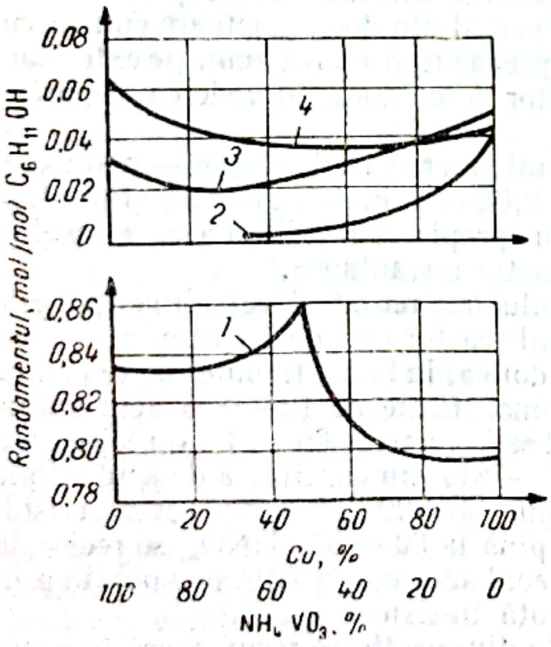


Fig. VII.8. Variaţia randamentului în acizi bibazici în funcţie de raportul componentelor catalizatorului:

1 — acid adipic; *2* — acid oxalic; *3* — acid succinic; *4* — acid glutaric.

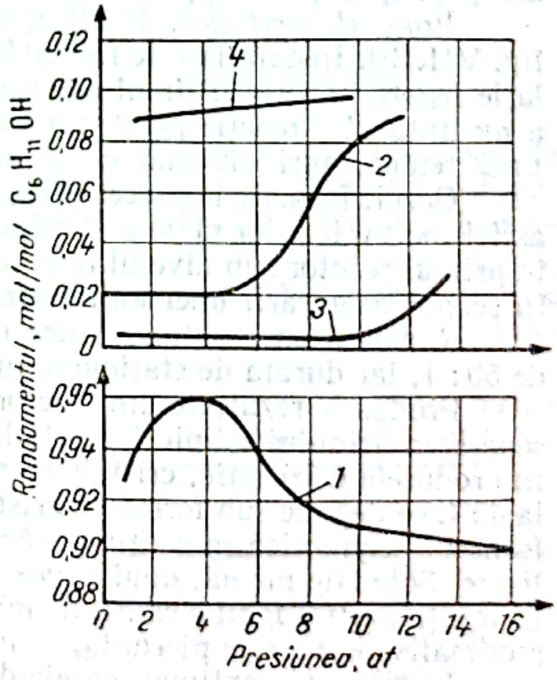
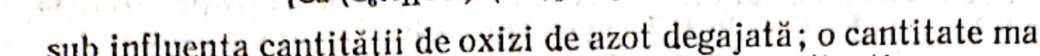


Fig. VII.9. Variaţia randamentului în acizi bibazici şi bioxid de carbon în funcţie de presiune:

1 — acid adipic; *2* — acid glutaric; *3* — acid succinic; *4* — bioxid de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

Explicaţia acestui efect pare să rezide în deplasarea echilibrului spre formarea unui complex al catalizatorului:



$$[Cu\ (C_6H_{11}OH)\ (NO)]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{+} + C_6H_{11}OH + NO^{+}$$

sub influenţa cantităţii de oxizi de azot degajată; o cantitate mai mare de oxizi de azot favorizează formarea complexului coordinativ, care se scindează în ioni de nitrozil, specie activă în procesul de formare a acidului adipic. Creşterea concentraţiei în ioni de nitrozil duce la creşterea randamentului în acid adipic.

Procesul semicontinuu. În procesul semicontinuu, ciclohexanolul se introduce continuu în reactorul de oxidare, încărcat iniţial cu acid azotic şi catalizator; debitul de alimentare este reglat în funcţie de viteza transferării căldurii de reacţie şi menţinerea temperaturii specificate.

În reactor se introduce la începutul operaţiei acidul azotic şi o cantitate de nitrit de sodiu. Ciclohexanolul se introduce în perioada iniţială direct în reactor, apoi printr-o coloană în care absoarbe în contracurent vaporii nitroşi degajaţi din reacţie. Amestecul de reacţie se vehiculează continuu prin răcitorul prevăzut cu spaţiu de degajare, în vederea preluării căldurii de reacţie. Vaporii nitroşi care se formează în timpul reacţiei se răcesc şi se absorb în parte în ciclohexanol; în rest se distrug cu hidroxid de sodiu. Pentru completarea conversiei se foloseşte uneori şi un reactor secundar, identic cu cel principal şi care primeşte efluentul acestuia.

Procesul continuu. Realizarea procesului continuu este reprezentată în fig. VII. 10. Instalaţia este formată în principal din două reactoare cu recirculaţie legate în serie. Primul reactor este prevăzut şi cu o circulaţie exterioară a mediului de reacţie printr-un schimbător de căldură, în vederea asigurării unei temperaturi cît mai constante.

Gazele formate în proces se degajă printr-un racord de diametru mai mare, astfel încît viteza lor să fie mai mică decît 0,04 m/s. Faza organică se introduce în primul reactor sub nivelul lichidului, în apropierea imediată a agitatorului, în scopul asigurării unei uniformizări practic instantanee.

Raportul în greutate dintre materialul recirculat şi cel alimentat este de 50 : 1, iar durata de staţionare în primul reactor este de 5—10 min.

Produsele rezultate din reactorul al doilea, la 90°C, trebuie răcite pentru separarea acidului adipic format. La o concentraţie de 12—18% acid adipic în produsele de reacţie, cristalele încep să se formeze la 65°C. La o răcire pînă la 45°C se depune sub formă de cristale 65—78% din cantitatea de acid adipic format. În practică se continuă răcirea pînă la +20°C, într-un vas de cristalizare. Soluţiile mamă, după concentrare pînă la 60—65% HNO_3, se recirculă la reacţie, astfel încît o cantitate mică de acid adipic, circa 2% neseparată prin recristalizare, nu este pierdută, ci menţinută în sistem.

În procesul continuu, gazele degajate din reacţie se recuperează în parte sub formă de acid azotic; în acest sens, atît reacţia cît şi absorbţia pot fi conduse la o presiune ceva mai înaltă, de exemplu 6 at. Acidul azotic se recuperează şi din faza lichidă rezultată din cel de al doilea reactor, fiind concentrat într-o coloană de fracţionare; prezenţa apei în amestecul de alimentare permite

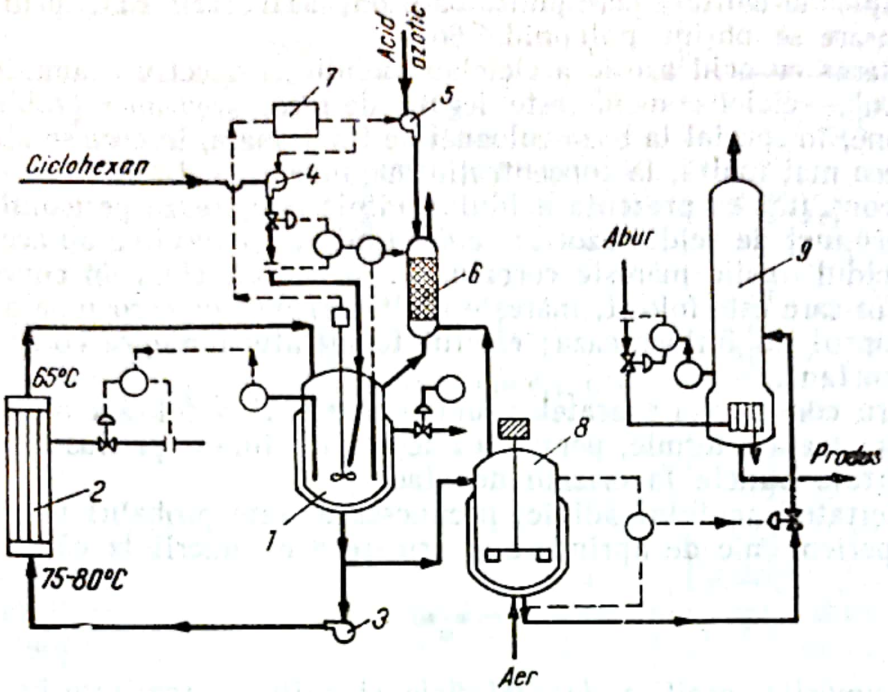


Fig. VII.10. Schema tehnologică a instalaţiei pentru obţinerea ciclohexanolului în proces continuu la 5 at:

1, 9 — reactoare; *2* — schimbător de căldură; *3* — pompă; *4* — alimentare cu reactant organic; *5* — alimentare cu acid azotic; *6* — coloană de absorbţie; *7* — releu de întrerupere comandat de agitator; *8* — coloană de concentrare.

ca produsele secundare (acizi monobazici de exemplu), cu temperatura de fierbere joasă să fie eliminate din coloană prin antrenare; faza apoasă, concentrată în acid azotic este separată de acidul adipic cristalizat, iar acidul se recirculă la oxidare.

Pentru a elimina impurităţile acumulate în această recirculare este necesară o purjare continuă, din care se pot recupera acizi bibazici inferiori şi catalizatori.

Coloana de concentrare este cu talere, cu refierbător multitubular; se lucrează la presiuni joase, pentru a menţine o temperatură la care să nu existe pericolul de coroziune, detalii privind eficacitatea talerelor şi volatilităţile relative ale componentelor fiind prezentate în literatura de specialitate [64].

În tabela VII.9 se dau specificaţiile de calitate pentru

Tabela VII. 9

Condiţiile de calitate pentru acidul adipic

Condiţia	Valoarea
Acid adipic, % greut.	99,8
Acid azotic (ca azot), % greut.	0,0001—0,0002
Cenuşă, % greut.	0,002—0,003
Fier, % greut.	0,0002
Apă, % greut.	0,2—0,3
Test metanol, scara APHA	30
Test etil-hexanol, scara APHA	50
Temperatura de topire, °C	151—152
Greutatea specifică aparentă, kgf/l	0,7

acidul adipic de calitate corespunzătoare obţinerii sării AH, prin a cărei policondensare se obţine poliamida 66.

Oxidarea cu acid azotic a ciclohexanolului, respectiv a amestecului de ciclohexanol — ciclohexanonă este legată de rezolvarea unor probleme grele de coroziune, în special la baza coloanei de fracţionare, în care se atinge temperatura cea mai înaltă, la concentraţia maximă în acid azotic.

S-a constatat că prezenţa acidului adipic micşorează pericolul de coroziune determinat de acidul azotic; acidul glutaric şi succinic au acelaşi efect, pe cînd acidul oxalic măreşte coroziunea. Vanadiul, chiar în concentraţiile catalitice în care este folosit, măreşte mult pericolul de coroziune a oţelului, pe cînd cuprul nu influenţează; efectul temperaturii asupra coroziunii este foarte important.

Pentru construcţia aparatelor supuse corozunii se folosesc oţeluri aliate, inoxidabile, tratate termic, pentru a micşora tensiunile produse de suduri, care constituie puncte favorizate de atac.

Toxicitatea acidului adipic, necunoscută, este probabil mică. El prezintă un pericol mic de aprindere ca urmare a expunerii la căldură sau la flacără.

***

Consumurile specifice de materiale şi utilităţi realizate în industrie la sinteza acidului adipic, plecîndu-se de la un ciclohexanol pur sînt următoarele:

Materii prime

Ciclohexanol (max. 2% ciclohexanonă), t/t	0,760—0,806
Acid azotic 100%, t/t	1,220—1,300
Vanadat de amoniu, kg/t	0,06

Utilităţi

Energie electrică, kWh	430
Apă de răcire, m³	27
Apă demineralizată, m³	2,0—2,7
Abur, t	5,8

d. Constante fizice

În tabela VII.10 se dau constantele fizice ale acidului adipic.

Tabela VII.10

Constantele fizice ale acidului adipic

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	146,14
Temperatura de topire, °C	153
Densitatea, g/cm³	1,345
Solubilitatea în acetonă, g/100 g	8,71
Solubilitatea în eter etilic, g/100g	0,6
Viscozitatea topiturii, g/cm · s:	
la 160°C	0,04523
la 193°C	0,02637

Tabela VII.10 (continuare)

Constanta	Valoarea
Căldura de vaporizare, kcal/mol	20,0
Căldura de ardere la volum constant, kcal/mol	668,6
Presiunea de vapori, în mm Hg, la temperatura de, în °C:	
18,5	0,07278
32,7	0,14464
47,0	0,28506
205	10
216	15
244	40
265	100
Solubilitatea în apă, în g/100 g, la temperatura de, în °C:	
15	1,44
25	2,4
35	3,8
45	7,1
60	19
80	75
100	220

Echilibrul ternar ciclohexanol—acid adipic—apă este dat în fig. VII.11 [80].

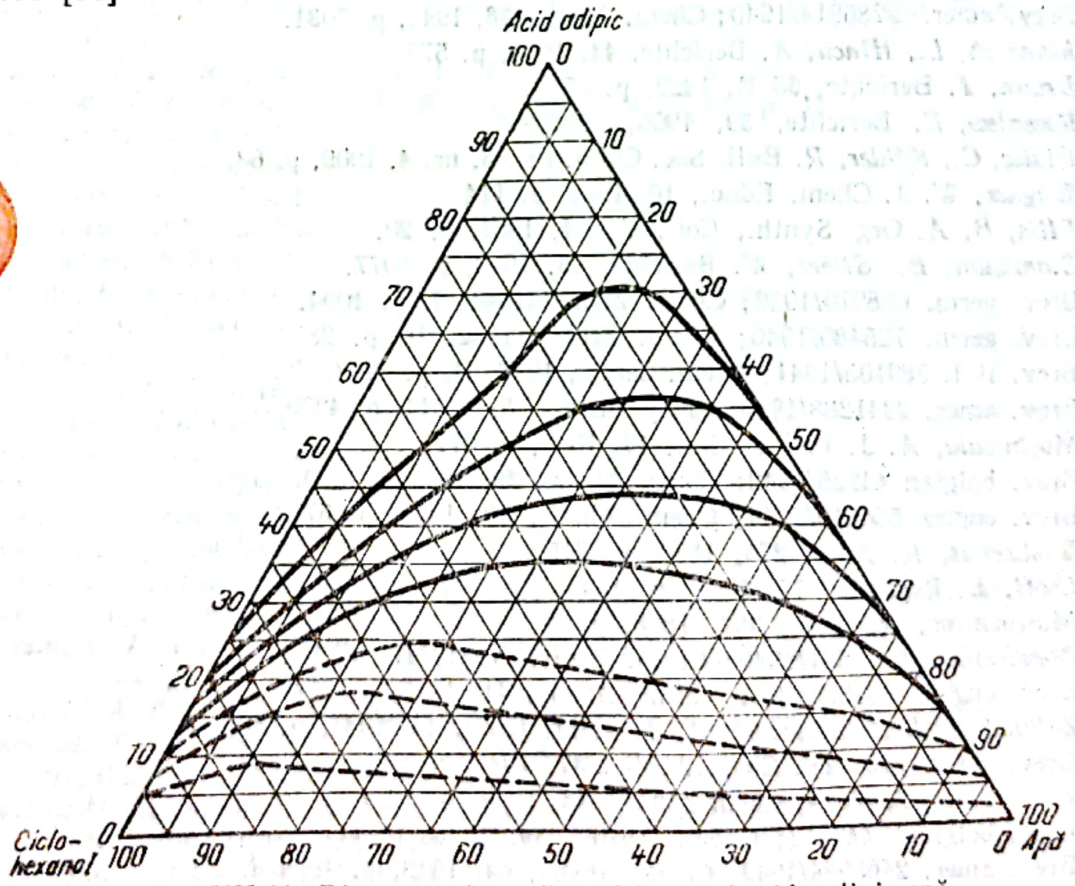


Fig. VII.11. Diagrama ternară ciclohexanol-acid adipic-apă.

e. Metode de analiză

Pe lîngă metodele obişnuite (cifra de aciditate etc.) acidul adipic poate fi titrat potenţiometric [81]. Separarea se poate efectua prin cromatografie pe hîrtie [82].

BIBLIOGRAFIE

1. *Bouveault, L., Locquin, R.* Bull. Soc. Chim. France, **3**, nr. 4, 1908, p. 438.
2. *Zelinschi, E.* Bull. Soc. Chim. France., **34**, 1905, p. 208.
3. *Hollemann, A., van der Laan, T., Slijper, V.* Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **24**, 1905, p. 23.
4. *De Bell, R.* German Plastics Practice, De Bell-Richardson Springfield Mass, 1946, p. 245.
5. Chem. Abstr., **37**, 1943, p. 1449 [6].
6. *Chardi, J.* Soc. Chem. Ind. Jap., **44**, 1941, p. 840; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 2235 *f*.
7. Brev. franc. 857208/1939; Chem. Zentr., I, 1941, p. 2036.
8. Brev. amer. 2285914/1940; Chem. Abstr., **36**, 1942, p. 7031.
9. *Mannich, L., Hincu, A.* Berichte, **41**, 1908, p. 575.
10. *Braun, J.* Berichte, **55** B, 1922, p. 3529.
11. *Rosenlew, E.* Berichte, **39**, 1906, p. 2202.
12. *Blaise, C., Köhler, R.* Bull. Soc. Chim. Fr., 5, nr. 4, 1909, p. 682.
13. *Wagner, W.* J. Chem. Educ., **10**, 1933, p. 114.
14. *Ellis, B. A.* Org. Synth., Coll. Vol. I, 1951, p. 20.
15. *Ciamician, B., Silber, W.* Berichte, **46**, 1913, p. 3077.
16. Brev. germ. 698970/1939; Chem. Zentr., 1941, I, p. 1094.
17. Brev. germ. 725486/1940; Chem. Zentr., 1942, II, p. 2850.
18. Brev. ital. 389105/1941; Chem. Zentr., 1942, II, p. 2948.
19. Brev. amer. 2341288/1943; Chem. Abstr., **52**, 1944, p. 4270.
20. *Maşinscaia, A.* J. Prikl. Him., **17**, 1944, p. 377.
21. Brev. belgian 44256/1942; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 530.
22. Brev. englez 566110/1944; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 5772.
23. *Wislicenus, R.* Ann., **275**, 1893, p. 315.
24. *Looft, E.* Berichte, **27**, 1894, p. 1543.
25. *Marcovnicov, R.* Ann., **302**, 1898, p. 34.
26. Brev. amer. 2228261/1940; Chem. Zentr., 1941, II, p. 1449.
27. Brev. englez 567525/1944; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 2747 *c*.
28. *Zalkind, I. S., Huskivadze, A.* J. Prikl. Him., **14**, 1941, p. 405.
29. Brev. amer. 2291211; Chem Abstr., **37**, 1943, p. 654.
30. Brev. amer. 2343534; Chem Abstr., **38**, 1944, p. 2971.
31. Brev. belgian 445813; Chem. Abstr., **39**, 1945, p.711.
32. Brev. amer. 2465984/1949; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 4694 *d*.
33. *Mason, P.* Technology of Plastic and Resins van Nostrand, New York, 1945, p. 338.

Scanned with OKEN Scanner

34. Chem. Met. Eng., **46** (1939), p. 760.
35. Brev. amer. 2223492/1938; Chem. Zentr., 1941, II, p. 536.
36. Brev. amer. 2439513/1947; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 7326 *d*.
37. Brev. amer. 2223493/1940; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 1799.
38. Brev. amer. 2223494/1940; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 1799.
39. *Durland, J. R., Adkins, H.* Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 429.
40. Brev. franc. 857208/1939; Rev. Ch. Ind., 1941, p. 10.
41. Brev. amer. 2323861; Chem. Abstr., **38**, 1944, p. 118.
42. *Nametkin, N.* J. Obsc. Him., **36**, 1956, p. 1374.
43. *Reppe, W.* Neuere Entwicklungen auf der Gebiete der Acetylen und Kohlenoxid Chemie. Weinheim, Verlag Chemie, 1949.
44. BIOS, nr. 351.
45. Brev. ital. 431407/1948; Chem. Abstr., **44**, 1930, p. 1134 *i*.
46. Brev. germ. 717952/1942; Chem. Abstr., **38**, 1944, p. 2347.
47. Brev. germ. 719134/1942; Chem. Zentr., 1942, **II**, p. 1280.
48. Brev. franc. 853040/1939; Chem. Zentr., 1940, **II**, p. 1650.
49. Brev. germ. 740333/1944; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 2296.
50. *Stobaugh, B. R.* Petroleum Ref., **44**, nr. 10, 1965, p. 157.
51. *Ern, I. I., Marici, L. I.* Him. Prom., nr. 8, 1963, p. 16.
52. *Garanin, L. I., Gorlov, P. G.* Him. i teh. topliv. i masel, nr. 7, 1964, p. 28.
53. *Dufan, F. A.* Rev. Inst. Fr. Petrole, nr. 9, 1964, p. 970.
54. Chem. Eng. News, 3 dec., 1962, p. 45.
55. *Tatevskii, V. M.*: În Fizico-himiceskoe svoistva individualnîh uglevodorodov. Moscova, Gostoptehizdat, 1953.
56. *Furman, M. S., Goldman, M. A., Olevskii, M. V., Ruciceski, R. V.* Him. Prom. nr. 4, 1960, p. 265.
57. *Hammer, C. F., Roe, H. R.* Analyt. Chem., **25**, 1953, p. 668.
58. *Podkletov, N. E., Brianskaia, E. K.* Usp. Him., **27**, 1958, p. 1354.
59. Brev. amer. 2223493/1940.
60. Brev. germ. 765903/1952.
61. Brev. germ. 854505/1952.
62. Brev. germ. 1012296/1957.
63. Brev. amer. 2849484/1958.
64. *Lindsay, F. A.* Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl., **3**, 1954, p. 78.
65. Brev. germ. 878300/1953.
66. Brev. amer. 2439513/1948.
67. Brev. amer. 2557288/1951.
68. Brev. amer. 2557581/1951.
69. Brev. amer. 2703331/1955.
70. Brev. amer. 2825742/1958.
71. Brev. amer. 2589648/1952.
72. Brev. amer. 2675407/1954.
73. *Berezin, V. I., Denisov, T. E., Suvorova, M. S.* J. Prikl. Him., **32**, 1959, p. 888.
74. Brev. germ. 859465/1953.
75. *Berezin, V. I., Denisov, T. E., Emanuel, M. N.* Okislenie Tiklohexana Izd. Moskovskovo Universiteta, Moscova, 1962.
76. *Şmidt, Ia. A. Ţimbal, Iu. M., Rubinskaia, I. K.* Him. Prom., nr. 4, 1960, p. 14.
77. *Sherwood, P. W.* Petrol. Process, **11**, 1956, p. 5.
78. *Godt, H., Quinn, I.* J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 78.
79. *Lubianitski, I., Minati, R. V., Furman, M. S.* Him. Prom. nr. 6. 1960, p. 529
80. *Brehm, M.* Z. Phys. Chem., **221**, 1962, p. 1.
81. *van Meurs, N.* Chem. Weekblat, **54**, 1958, p. 298.
82. *Kalbe, H.* Z. Physik. Chem., **297**, 1954, p. 19.

Scanned with OKEN Scanner

2. ANHIDRIDA MALEICĂ

a. Generalităţi

Anhidrida maleică constituie o componentă a numeroşi copolimeri rezultaţi prin polimerizare, prin adiţie sau prin policondensare, datorită reactivităţii determinate de prezenţa grupelor carboxilice şi etilenice.

Anhidrida maleică intră în compoziţia poliesterilor cu alcooli polivalenţi (etilen-glicol, glicerină, pentaeritrită etc.), copolimerizabili cu stirenul.

Copolimeri ai anhidridei maleice (sau a sărurilor alcaline sau de amoniu sau a monoamidei) cu diferite substanţe ca stirenul se folosesc drept auxiliari în industria textilă; copolimerii cu acetat de vinil au fost propuşi pentru ameliorarea structurii solului.

În afară de domeniul macromolecular, anhidrida şi acidul maleic au numeroase alte întrebuinţări în sinteza organică: la fabricarea acidului tetrahidroftalic (prin reacţie cu butadienă), materie primă a unor insecticide şi plastifianţi; la fabricarea de eteri care servesc la rîndul lor în sinteza de antidăunători; la fabricarea de agenţi tensioactivi, a acidului fumaric etc.

Producţia de anhidridă maleică se caracterizează prin dezvoltarea rapidă a capacităţilor de producţie, în timp ce producţia propriu-zisă creşte mai lent.

Datorită diversităţii materiei prime de la care se poate obţine, de provenienţă atît petrochimică cît şi cocsochimică, fabricaţia anhidridei maleice este răspîndită în numeroase ţări, în unităţi cu capacităţi de la 1500—10000t/an.

În tabela VII. 11 sînt prezentate date privind domeniile de utilizare ale anhidridei maleice în S.U.A. între anii 1955—1963, de unde rezultă că domeniul polimerilor consumă circa 75% din producţie. Nu s-au dezvoltat în prea mare măsură domenii ca cel al produselor chimice pentru agricultură sau condi-

Tabela VII.11

Utilizările anhidridei maleice în S.U.A., în 10^3t

Utilizările	Anul			
	1955	1959	1960	1963
Răşini poliesterice	3,2	9,1	11,3	16,3
Răşini alchidice	6,5	5,9	6,3	6,8
Produse chimice pentru agricultură	2,3	2,7	2,95	3,6
Adezivi (hîrtie)	—	1,58	1,68	1,81
Uleiuri sicative	2,7	0,9	0,9	0,9
Plastifianţi	0,9	0,14	0,14	0,32
Diferite (export)	—	2,8	1,6	1,6

ţionarea solului. Lărgirea utilizării spumelor poliuretanice nu influenţează decît relativ puţin producţia de anhidridă maleică, în compoziţia spumelor intrînd în special polieteri şi mai puţin poliesteri pe bază de anhidridă maleică.

Apărînd ca produs secundar la fabricarea anhidridei ftalice din naftalină sau din *o*-xilen, o producţie mijlocie de anhidridă maleică poate fi realizată prin prelucrarea riguroasă a gazelor de reacţie provenite de la această fabricaţie.

Procedeul, care pînă în jurul anului 1960 era dominant, se baza pe oxidarea catalitică a benzenului, materie primă abundentă atît ca subprodus al cocseriilor, cît mai ales din surse petroliere. Benzenul prezintă totuşi dezavantajul unui randament mic. Din cei şase atomi de carbon, doi se pierd prin însăşi stoechiometria reacţiei.

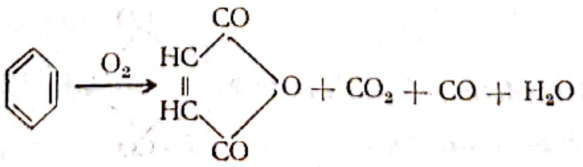
Mai interesante apar prin urmare procedeele foarte extinse, bazate pe oxidarea hidrocarburilor C_4. Aceste fracţiuni sînt abundente, rezultînd din numeroase procese de prelucrare, şi se folosesc în cantităţi mari pentru obţinerea de cauciuc sintetic, astfel încît tonajele necesare unei producţii acoperitoare de anhidridă maleică pot fi obţinute cu uşurinţă.

Prezintă, de asemenea, interes procedeul — despre care încă nu se cunosc date asupra unei aplicări industriale — prin oxidarea aldehidei crotonice, rezultată prin condensarea acetaldehidei. Apariţia procedeului de oxidare directă a etilenei la acetaldehidă cu ajutorul sărurilor de paladiu şi progresele în materiale rezistente la coroziune (titan, aliaje tip Hastelloy) face ca în curînd resursele de acetaldehidă să crească într-o măsură importantă.

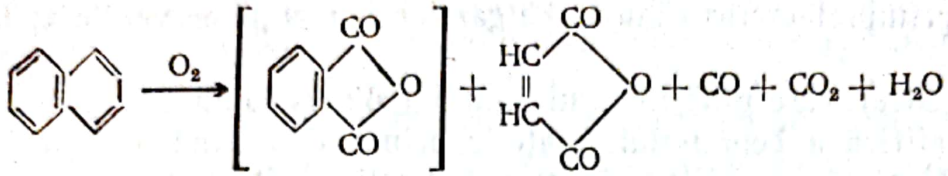
b. Posibilităţi de obţinere

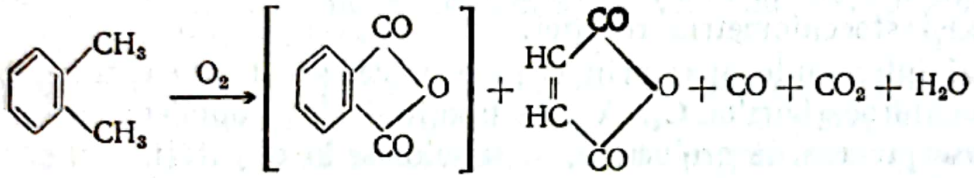
Anhidrida maleică apare în numeroase reacţii de oxidare, ca produs secundar. În cele ce urmează vor fi enumerate căile care prezintă interes industrial imediat sau potenţial.

1) Principala cale — din punct de vedere istoric — şi care are şi astăzi încă un rol important în industrie, o constituie oxidarea catalitică în fază gazoasă a benzenului:

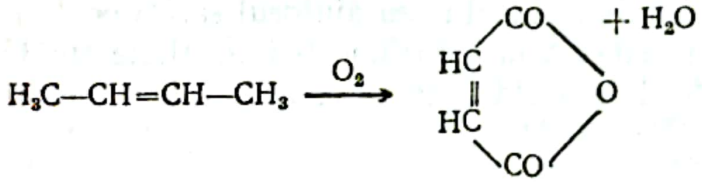


2) Provenind din degradarea oxidativă avansată a unui nucleu aromatic, anhidrida maleică apare ca produs secundar în cantitate mare în cursul proceselor de oxidare a altor hidrocarburi aromatice. La fabricarea anhidridei ftalice, atît din naftalină cît şi din *o*-xilen, se formează pînă la 10% anhidridă maleică:

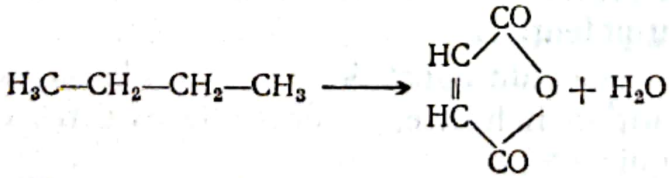


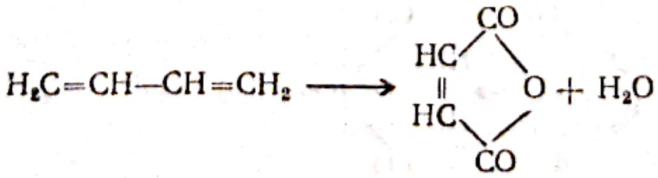


3) O mare dezvoltare industrială a căpătat în ultima vreme folosirea hidrocarburilor C_4 — în special a butilenelor — drept materie primă:



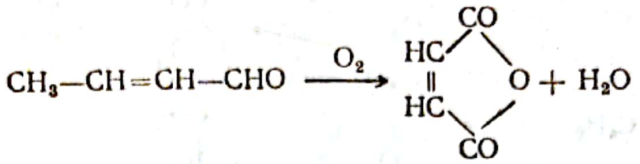
Atît *n*-butanul, cît şi 1,3-butadiena pot fi oxidate pînă la anhidrida maleică:



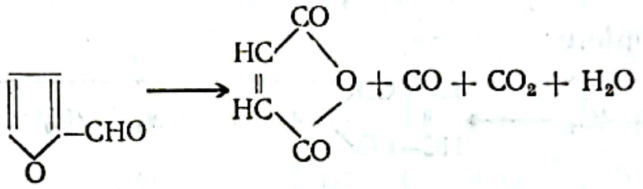


Aceste oxidări, neselective, duc la amestecuri complexe, cu 10—30% anhidridă maleică.

4) Dintre alte materii prime prin a căror oxidare se poate obţine anhidridă maleică se menţionează aldehida crotonică:



şi furfurolul:



5) La oxidarea a numeroase hidrocarburi alifatice sau aromatice se formează, de asemenea, cantităţi mici de anhidridă maleică. În tabela VII.12 sînt prezentate unele date privind oxidarea unor hidrocarburi şi a altor substanţe organice.

Tabela VII.12

Oxidarea unor materii prime la anhidridă maleică

Materia primă	Catalizatorul, condiţii, randamente conversii	Bibliografia
Fenantren	$V_2O_5 \cdot K_2SO_4$ pe SiO_2, la 450°C	[1]
	$V_2O_5 \cdot K_2SO_4$, conversie 8%	[2]
	V_2O_5 topit, 400—550°C	[3]
Toluen	V-Mo-Ag/SiO_2	[4]
Fracţiune aromatică 145—250°	V_2O_5 la 520°C; 40% anhidridă ftalică, 12,5% anhidridă maleică	[5]
Fracţiuni de antracen-fenantren	6% antrachinonă, 53% anhidridă ftalică, 20% anhidridă maleică	[6, 9, 10] [11]
Hidrocarburi C_5	Fosfo-vanadaţi 470—500°C, 82% la 2-pentenă	[7]
Furan	V_2O_5/piatră ponce	[8]
Petrol cracat	Conversia 46%, randament 80—90% pe arseniat de volfram	[12]

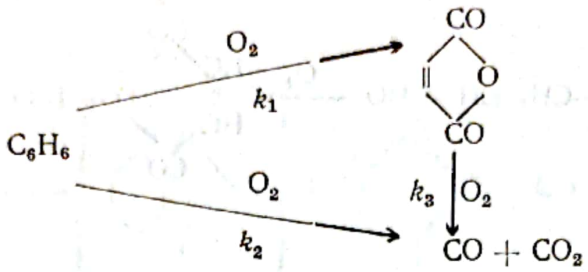
c. Tehnologie

1) **Oxidarea benzenului.** Reacţia de oxidare a benzenului:

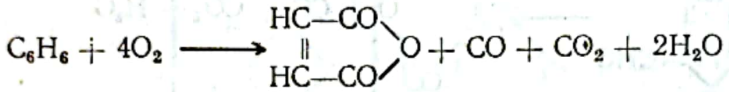
$$C_6H_6 + 9/2O_2 \longrightarrow C_4H_2O_3 + 2CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H = -428 \text{ kcal/mol}$$

este puternic exotermă. Fiind însoţită de reacţii secundare de combustie la oxid şi bioxid de carbon, efectul termic global real este de 6 500—7 000 kcal/kg benzen oxidat.

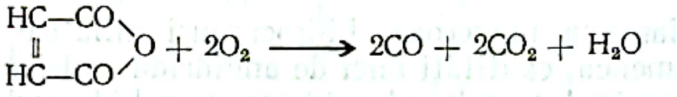
Ansamblul de reacţii este:



după ecuaţiile complete:



(1)



(2)

(3)

Se sugerează [13] că reacţia ar decurge prin intermediari: fenol-hidrochinonă-chinonă, deoarece în produşi apare fenol şi difenil.

Vitezele reacţiilor (2) şi (3) sînt de acelaşi ordin dar de cîteva ori mai mici decît viteza reacţiei (1).

Din studii cinetice de oxidare a benzenului pe catalizatori de V_2O_5 şi MoO_3 pe aluminiu rezultă că viteza reacţiilor (1), (2) şi (3) este de ordinul 1 în raport cu benzenul [14] şi este sensibil influenţată de intensitatea transferului de masă.

În tabela VII.13 se dă dependenţa constantelor de viteză de reacţie în funcţie de debitul gravimetric, pentru sistemul reacţiilor (1), (2), (3). Coeficientul de transfer de masă k_G din această tabelă a fost calculat pe baza relaţiei [14]:

$$r = k_G A_v \frac{1}{\rho_c} (P - P_i)$$

în care: r este viteza de transfer de masă, în mol/h·g;
k_G — coeficientul de transfer de masă, în mol/h·at·cm²;
A_v — suprafaţa specifică a catalizatorului, în cm⁻¹;
ρ_c — densitatea aparentă a catalizatorului, în g/cm³;
P — presiunea parţială a reactantului în fază gazoasă, în at;
P_i — presiunea parţială a reactantului la suprafaţa catalizatorului, în at.

Tabela VII. 13

Datele cinetice la oxidarea benzenului

Catalizatorul	V : Mo : Al = 1,0 : 0,3 : 1,0
Temperatura, °C	375°C
Raportul molar aer : benzen	circa 150
Diametrul particulelor D_p, cm	0,1
A_v, cm^{-1}	30
μ, g/cm · s	0,00031
D_v, cm^2/s	0,256
ρ, g/cm^3	$0,544 \cdot 10^{-3}$
ρ_c, g/cm^3	1,09

Debitul de masă $g/cm^2 \cdot h$	Pseudoconstante de ordinul 1 $mol.h^{-1}.g\ cat.^{-1}\ at^{-2}$			Coeficientul de transfer de masă k_G $mol/h \cdot at \cdot cm^2$
	k_1	k_2	k_3	
18,1	0,065	0,025	0,036	0,518
27,6	0,069	0,027	0,038	0,636
36,5	0,088	0,032	0,038	0,729
53,8	0,096	0,035	0,043	0,884

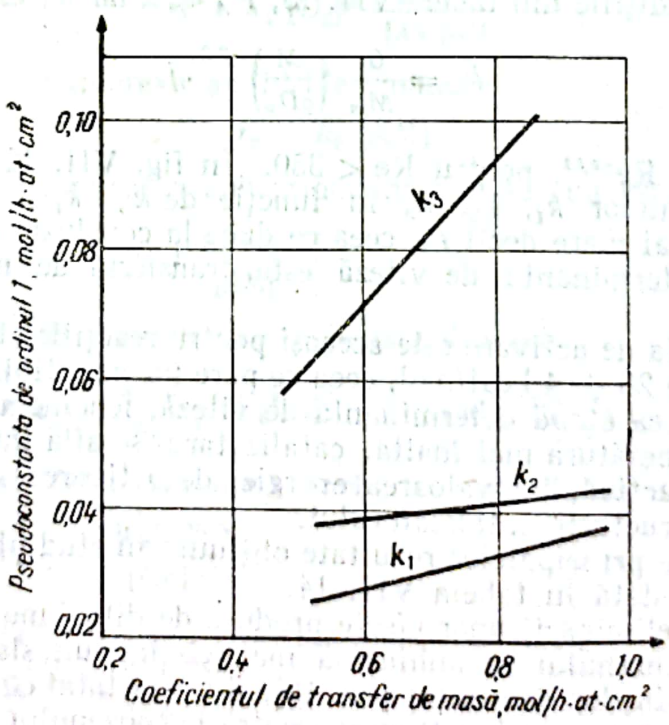


Fig. VII.12. Efectul transferului de masă asupra pseudoconstantei de viteză de reacţie de ordinul 1 la oxidarea benzenului.

La rîndul său k_G se exprimă prin relaţia:

$$k_G = \frac{G}{M_m P_{fg}} \left(\frac{\mu}{\rho D_v}\right)^{-2/3} \cdot j_d,$$

în care: G — este viteza de masă, în g/cm²·h;
M_m — masa moleculară medie, în g;
μ — viscozitatea gazului, în g/s·cm;
D_v — difuzivitatea, în cm²/s;
ρ — densitatea amestecului de reacţie, în g/cm³,

iar

$$P_{fg} = \frac{(\pi + \delta_A P_A) - (\pi + \delta_A P_{Ac})}{\ln\left(\frac{\pi + \delta_A P_A}{\pi + \delta_A P_c}\right)},$$

în care: π — este presiunea totală în sistem, în at;
P_A — presiunea parţială a reactantului A în faza gazoasă, în at;
P_{Ac} — presiunea parţială a reactantului A la suprafaţa catalizatorului, în at;
δ_A — variaţia numărului de moli ai reacţiei.

Pentru condiţiile din tabela VII. 13, $P_A \ll \pi$ iar δ_A este mic, $P_{fg} \approx \pi$ şi

$$k_G = \frac{G}{M_m} \left(\frac{M}{\rho D_v}\right)^{-2/3} \cdot j_d,$$

unde $j_d = 1{,}82 \cdot Re^{-0{,}51}$, pentru $Re < 350$. În fig. VII. 12 este reprezentat variaţia constantelor k_1, k_2, k_3 în funcţie de k_G; k_1 şi k_2 depind de k_G într-o măsură mai mare decît k_3, ceea ce duce la concluzia că în reacţiile (1) şi (2) etapa determinantă de viteză este transferul de masă la suprafaţa catalizatorului.

Deşi energia de activare este aceeaşi pentru reacţiile (1), (2) şi (3) şi are o valoare mare, de 28 ± 4 kcal/mol, ceea ce pare incompatibil cu ipoteza transferului de masă ca etapă determinantă de viteză, fenomenul se explică prin faptul că la temperatură mai înaltă, catalizatarul se află într-o stare mai oxidată, deci mai activă, iar valoarea energiei de activare este rezultatul unei modificări a structurii catalizatorului.

O sinteză a principalelor rezultate obţinute în studiul cineticii oxidării benzenului este dată în tabela VII. 14.

În scopul eliminării unor efecte produse de difuziune s-a studiat cinetica oxidării benzenului la anhidrină maleică într-un sistem continuu, cu recircularea produşilor de reacţie [15, 16]. S-a constatat că viteza reacţiei în aceste condiţii este proporţională cu concentraţia benzenului la puterea 0,78, iar la conversii mari viteza este proporţională cu concentraţia benzenului la puterea 0,71. Oxidarea anhidridei maleice se desfăşoară după o cinetică de ordinul 1.

Tabela VII.14

Cinetica oxidării catalitice a benzenului

Parametrul	V_2O_5 pe aluminiu	Ag_2O, V_2O_5, MoO_3, Al_2O_3 pe SiO_2	V_2O_5, K_2SO_4 pe SiO_2	V_2O_5 pe Al_2O_3
Temperatura, °C	375—400	450—530	375	325—450
Presiunea parţială, mm Hg:				
— benzen	2,5—5,0	~10—20	< 6 > 6	7—14
— oxigen	150	~170	< 200 > 300	150
Ordinul de reacţie faţă de:				
— benzen [1])	~1	1	1 < 1	~1
— benzen [2])	~2	1	10	~1
— oxigen	—	< 1		—
Energia de activare, kcal/mol	28±4	15		19—20
Raportul $k_1/(k_1 + k_2)$	0,75±0,3	0,7	—	0,7
Raportul k_3/k_1	0,2—0,5	0,1	—	2—10

1) Bazat pe conversia în funcţie de timpul de contact.
2) Bazat pe viteza iniţială în funcţie de concentraţia iniţială.

Pentru concentraţii în oxigen de sub $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ecuaţiile de viteză sînt:

— reacţia de formare a anhidridei maleice (AM):

$$r_1 = k_1 [O_2]^2 \frac{[C_6H_6]^{0,78}}{[AM]^{0,74}}$$

— reacţia de oxidare a anhidridei maleice:

$$r_2 = k_2 [AM]$$

— reacţia de formare a anhidridei maleice la conversii mari:

$$r_3 = k_3 [O_2]^2 \frac{[C_6H_6]^{0,71}}{[AM]^{0,74}}$$

Viteza totală de transformare a benzenului este:

$$r_{tot} = \frac{[O_2]^2}{[AM]^{0,74}} k[C_6H_6]^{0,78} + k_3 (C_6H_6)^{0,71}$$

Pentru concentraţii mai mari de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ecuaţiile devin:

$$r_1 = k_1 \frac{[C_6H_6]^{0,78}}{[AM]^{0,74}}$$

$$r_2 = k_2 [AM]$$

$$r_3 = k_3 \frac{[C_6H_6]^{0,71}}{[AM]^{0,74}}$$

$$r_{tot} = \frac{1}{[AM]^{0,74}} k_1[C_6H_6]^{0,78} + k_3[C_6H_6]^{0,71}$$

Pentru explicarea relaţiilor găsite s-a presupus că reacţia are loc după schema următoare:

— cea mai mare parte din C_6H_6 se oxidează cu oxigenul adsorbit pe suprafaţa V_2O_5;

— o mică parte din C_6H_6 este oxidată de oxigenul din reţeaua V_2O_5, dar acesta determină în mare măsură oxidarea anhidridei maleice;

— anhidrida maleică este bine adsorbită de V_2O_5, coeficientul de adsorbţie pentru anhidridă maleică fiind mult mai mare decît cel al oxigenului şi benzenului;

— viteza de oxidare a C_6H_6 de către oxigenul adsorbit este mult mai mare decît viteza lui de oxidare cu oxigenul din V_2O_5.

Pe catalizator au loc procese legate de reacţii de oxido-reducere:

$$V_2O_5 + C_6H_6 \longrightarrow V_xO_y$$

Din date roentgenografice rezultă că faza V_xO_y corespunde compoziţiei $V_{12}O_{26}$:

$$V_{12}O_{26} + 2O_2 \longrightarrow 6V_2O_5$$

* * *

Catalizatorii de oxidare a benzenului la anhidrida maleică sînt în special oxizi de vanadiu modificaţi cu oxid de molibden pe suporturi (aluminiu, alumină etc.) şi se prepară prin pulverizarea soluţiei de vanadat şi molibdat de amoniu pe suport, urmat de tratament termic.

În tabela VII. 15, sînt prezentate unele date privind cîţiva catalizatori uzuali. Adăugarea de acid fosforic ameliorează sensibil calităţile catalizatorului [31, 32]. Desfăşurarea procesului depinde, de asemenea, de mărimea particulei de catalizator [33].

Temperatura optimă de reacţie este condiţionată de tipul şi de vîrsta catalizatorului, lucrîndu-se de obicei la 400—450°C. În fig. VII. 13 [34] este

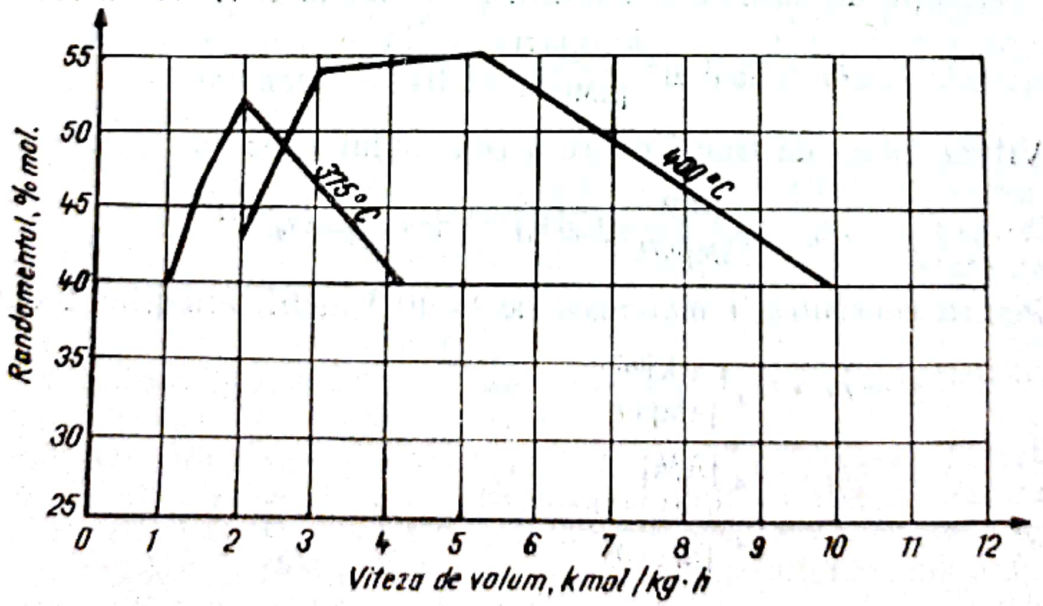


Fig. VII.13. Variaţia randamentului în anhidridă maleică în funcţie de viteza de volum, la diferite temperaturi.

Tabela VII. 15

Catalizatorii de oxidare a benzenului

Catalizatorul	Temperatura °C	Observaţii	Randamentul în anhidridă maleică % greut.	Bibliografia
$V_2O_5 + MoO_3$ pe alundum promotat cu Al_2O_3 sau MgO	475–525	Promotorul în cantitate de 5—10% greut. faţă de catalizatorul oxidic	—	[17]
V_2O_5	580–650	Catalizator modificat cu Na, K, Li, Ca, Mg, Be, Mn; cantitatea optimă de modificator faţă de V_2O_5: Na 0,6—0,9%; K 0,1—0,4 % Li 0,1—0,9%	—	[18,19]
Vanadat de aluminiu	—	—	—	[20]
V_2O_5	—	Hidroliza vanadatului de butil în prezenţă de suport poros	—	[21]
70% V_2O_5 + 30% MoO_3 pe silice aglomerată cu sticlă refractară	—	—	70	[22]
$V_2O_5 + MoO_3$ pe alumină impregnată cu săruri de Li sau Na	500±10	—	65—70	[23]
V_2O_5	300–600	Pe silice şi pirex; mărimea particulei este importantă	—	[24]
V_2O_5-MoO_3 cu promotori	380–450	Catalizator sub formă de inele pentru îmbunătăţirea transferului caloric	—	[25]
V_2O_5 parţial redus pe SiO_2 fin divizat	—	Particule cilindrice > 6 mesh. Dimensiunea particulei factor critic	—	[26]
V_2O_5 pe SiO_2	—	Suprafaţa pasivizată cu NH_3 la > 300°C	—	[27]
V_2O_5, $(NH_4)_2MoO_4$, acid oxalic pe TiO_2	350–480	—	55	[28]
V_2O_5, TiO_2, MoO_3 pe piatră ponce	490	Viteza de volum 1600 $l \cdot h^{-1}$ l. catalizator	70	[29]
V_2O_5-MoO_3	540 (400–600)	Viteza de volum 1400 h^{-1}	80	[30]

reprezentată variaţia randamentului în anhidridă maleică în funcţie de viteza de volum la diferite temperaturi. Randamentul depinde de asemenea de natura catalizatorului; la viteze prea mici are loc combustia completă a benzenului.

Raportul aer: hidrocarbură este mult peste cel teoretic, deoarece trebuie lucrat sub limitele de explozie (1 : 26 în greutate benzen — aer), trebuie asigurată o viteză convenabilă a procesului şi trebuie menţinută faza de oxidare a catalizatorului. Se lucrează în general cu 26—50 p. aer pentru 1 p. benzen.

Reacţia de oxidare a benzenului poate fi condusă şi în strat fluidizat. Desfăşurarea bună a procesului este condiţionată de natura catalizatorului. Catalizatorii optimi trebuie să conţină proporţii egale de oxizi de vanadiu şi molibden. Cantităţi mici de P_2O_5 măresc viaţa catalizatorului şi productivitatea sa. Suprafeţele prea mari ale suportului (gel de silice) sau prea mici (cuarţ) au efecte negative; la suprafeţe mari, stratul fluid abraziv desprinde oxizii metalici. Rezultate bune se obţin cu alundum. Raportul optim aer: benzen variază între 162 : 1 şi 218 : 1 (vol) [35]. La 450°C se obţine un randament de 89% [36].

În alte lucrări, rezultate optime se obţin cu adaos de 0,02% K_2SO_4, 7,58% V_2O_5 şi 1,54% MoO_3 pe corund. Mărimea medie a granulelor este de 0,42 mm. La 650°C şi timp de contact 2,17 s la un raport molar benzen : aer de 1 : 60 şi la o încărcare de 33 kg benzen/kg catalizator · h se obţine o conversie la anhidridă maleică de 40%, cu un randament de 70% mol [37] faţă de benzen.

În fig. VII. 14 este reprezentată schema unei instalaţii pentru fabricarea anhidridei maleice prin oxidarea benzenului [38, 39].

Aerul folosit pentru reacţie este în prealabil răcit pentru a-i micşora umiditatea şi a preveni astfel formarea acidului maleic.

Vaporii de benzen sînt amestecaţi cu aer, păstrîndu-se concentraţia sub limitele de explozie: 0,9—1,5% vol. benzen. Gazele sînt preîncălzite de gaze de reacţie calde şi trec apoi la reactor, care lucrează la presiuni pînă la 2,5 at.

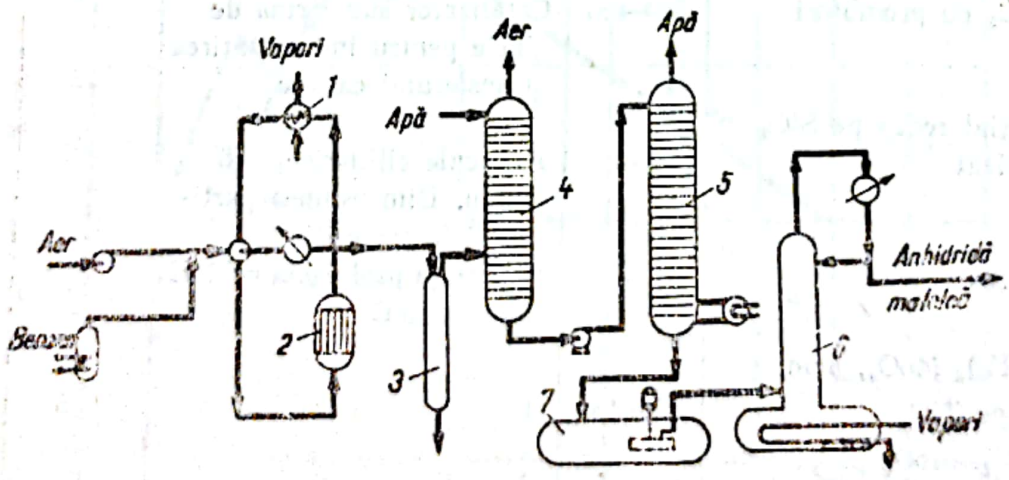


Fig. VII.14. Schema tehnologică a instalaţiei de oxidare a benzenului la anhidridă maleică:

1 —recuperator de căldură; *2* — reactor; *3* — separator; *4* — coloană de spălare; *5* — coloană de deshidratare; *6* — coloană de rectificare; *7* — rezervor pentru anhidridă maleică topită.

Reactorul de oxidare constă dintr-un fascicul de ţevi de secţiune relativ mică, prin exteriorul cărora circulă un lichid stabil la temperaturi înalte (baie de săruri de nitrat-nitrit, mercur etc.). Căldura rezultată este folosită la producerea de abur. În interiorul ţevilor se găseşte catalizatorul, de obicei oxid de vanadiu modificat cu oxid de molibden şi cu acid fosforic, pe suport de alumină.

Temperatura de reacţie este de 400—450°C pentru a se evita oxidarea totală; la o conversie de 50—60% anhidridă maleică pentru oxidarea totală la bioxid de carbon se consumă 30—40% din benzen, rămînînd 5—15% reactant netransformat. Timpul de contact este de sub 1 s, în funcţie de catalizator.

Gazele de reacţie trec printr-o serie de răcitoare. În primul răcitor căldura de reacţie este folosită pentru producerea de abur. După preîncălzirea reactanţilor, gazele trec într-un nou răcitor, într-un separator pentru recuperarea reactanţilor şi apoi la sistemul de captare a acidului maleic, descris mai departe. Soluţia de acid maleic se pompează la instalaţia de deshidratare.

În instalaţiile mai noi gazele, răcite prin schimb de căldură cu reactanţii, trec la condensatoare de desublimare, identice cu cele folosite la fabricarea anhidridei ftalice (v. acolo).

Anhidrida maleică este evacuată ca topitură şi trimisă la purificare. Gazele reziduale, care conţin încă anhidridă maleică sînt spălate cu apă şi soluţia de acid maleic 30% obţinută este prelucrată mai departe.

2) **Obţinerea anhidridei maleice ca subprodus la fabricarea anhidridei ftalice.** La fabricarea anhidridei ftalice (v. acolo) se formează cantităţi relativ mari (2—10%) de anhidridă maleică; unele condiţii menţionate în cîteva brevete indicînd obţinerea pe această cale în cantitate mai mare a anhidridei maleice sînt prezentate în tabela VII. 16.

Astfel, în unele condiţii de oxidare a naftalinei circa 2% se transformă în anhidridă maleică, care trece în stare gazoasă prin camerele de colectare a anhidridei ftalice. Gazele reziduale se spală cu apă, din care ulterior se recuperează acidul maleic, care se deshidratează.

3) **Oxidarea hidrocarburilor C_4.** Deşi formarea anhidridei maleice la oxidarea hidrocarburilor C_4 este cunoscută de mult timp, realizarea industrială este de dată foarte recentă.

Ca materii prime se folosesc hidrocarburile C_4 nesaturate, 1-sau 2-butilena.

Drept catalizator se folosesc fosfomolibdaţi, sau amestecuri fosfomolibdaţi — fosfovanadaţi depuşi pe gel de silice. Catalizatorul se prepară prin îmbibarea gelului de silice, preparat uneori din ortosilicat de etil, cu soluţie de molibdat de amoniu — vanadat de amoniu — acid fosforic; gelul îmbibat se formează în cilindrii de circa 3 mm. Activarea are loc la 420°C în curent de aer.

Randamente optime se obţin la raporturi atomice Mo : V : P de 9 : 3 : 1, anume 0,4 kg anhidridă maleică pe 1 kg hidrocarbură C_4 (20% faţă de randamentul teoretic). Răcirea rapidă a gazelor de reacţie prin pulverizarea apei ridică valoarea la 0,55 (27% faţă de randamentul teoretic).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII. 16

Oxidarea naftalinei şi *o*-xilenului la anhidridă maleică

Catalizatorul	Temperatura °C	Observaţii	Conversia la anhidridă maleică %	Materia primă	Bibliografia
V_2O_5	550	În prezenţa vaporilor de apă	—	*o*-Xilen şi naftalină	[40]
V_2O_5 monosfere topite	550	În prezenţa vaporilor de apă	—	*o*-Xilen şi naftalină	[41]
V_2O_5	550			*o*-Xilen şi naftalină	[42]
V_2O_5 monosfere topite	550	În prezenţa vaporilor de apă	—	*o*-Xilen şi naftalină	[43]
V_2O_5 pe suport inert	—			*o*-Xilen	[44]
MnO_3, TiO_2, WO_3 pe Al_2O_3	550	În prezenţa vaporilor de apă	—	*o*-Xilen	[45]
V_2O_5 topit fără suport	460	—	—	*o*-Xilen	[46]
V_2O_5 pe suport	—	—	11,3	*o*-Xilen	[47]
V_2O_5 monosfere topite	566	În prezenţa vaporilor de apă	10	Naftalină	[48]

Alături de anhidrida maleică se identifică circa 6% acetaldehidă, 5% formaldehidă, acroleină, crotonaldehidă, acizi inferiori, acid formic, pînă la 15% acid acetic, oxizi de carbon,

Concentraţia butilenei în aer este de 1—2% vol. iar timpul de contact de circa 0,5 s. [49]. Pentru fiecare materie primă şi timp de contact există o temperatură optimă cu randament maxim.

Pe catalizatorii micşti (Mo+Co, fosfo-vanadat, Mo+U), cu adaos de TiO_2 şi acizi boric şi fosforic, oxidînd o materie primă provenită de la dehidrogenarea butanului cu compoziţia 25% 1-C_4^+, 25% 2-C_4^+, 3% *i*-C'_4, 8% C''_4 10% C_2+C_3 în diluţie de 1,5% în aer, se obţin conversii de 93% cu randamente pînă la 50%. Oxidarea butadienei decurge cu randamente mai mari. Cum 1-butilena se oxidează în mod asemănător 2-butilenei, se presupune că pe catalizator are loc şi o izomerizare [50].

Cu catalizatorii V_2O_5 — MoO_3 — P_2O_5 în raport în greutate de 3 : 1 : 0,4 se obţin randamente de 20—25% la oxidarea unor fracţiuni butan-butilene [51].

În tabela VII. 17 se dau unii dintre catalizatorii propuşi, pentru oxidarea fracţiei unui C_4

După cum reiese din tabelă, acelaşi catalizator poate oxida o gamă mai largă de substanţe. Pe această bază s-a propus oxidarea butadienei sau a

n-butanului, pentru care se dau randamente interesante în anhidridă maleică. Se folosește butan 99% în raport 1 : 20 față de aer (teoretic 1 : 17,5). Se utilizează un catalizator de molibdat de cobalt sau de nichel, eventual cu adaos de acid boric, în strat fluidizat. Ca produse secundare rezultă oxid și bioxid de carbon [64, 65, 66].

Schema unei instalații pentru oxidarea hidrocarburilor C_4 este reprezentată în fig. VII. 15 [64].

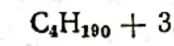
Hidrocarburile C_4 cu peste 80% *n*-butilene, care provin de la dehidrogenarea *n*-butanului se amestecă cu un exces mare de aer în raportul 75 : 1 (în volume); se lucrează la o presiune de 1—1,5 at., pentru a evita formarea de amestecuri explosive. Amestecul gazos reactant se preîncălzește prin schimb de căldură cu gazele de reacție.

Gazele calde pătrund în reactorul tubular vertical care conține granule de catalizator. Pentru preluarea căldurii de reacție, în exterior circulă săruri topite la 500—550°C. Reacția are loc într-o zonă limitată, care se deplasează în timp în reactor. Căldura de reacție este preluată parțial prin răcire cu săruri, parțial prin excesul de aer.

Gazele calde servesc întîi la producerea de vapori și apoi la preîncălzirea reactanților. După o răcire parțială, pentru a depune materialele polimere, gazele sînt absorbite în apă; soluția de acid maleic formată trece apoi la deshidratare.

Oxidarea *n*-butanului, interesantă din punct de vedere economic, a fost studiată mai în detaliu.

Prin varierea timpului de contact, la temperaturi cuprinse între 425 și 475°C s-a stabilit că viteza aparentă a reacției:



$$C_4H_{10} + 3{,}5\ O_2 \longrightarrow C_4H_2O_3 + 4\,H_2O$$

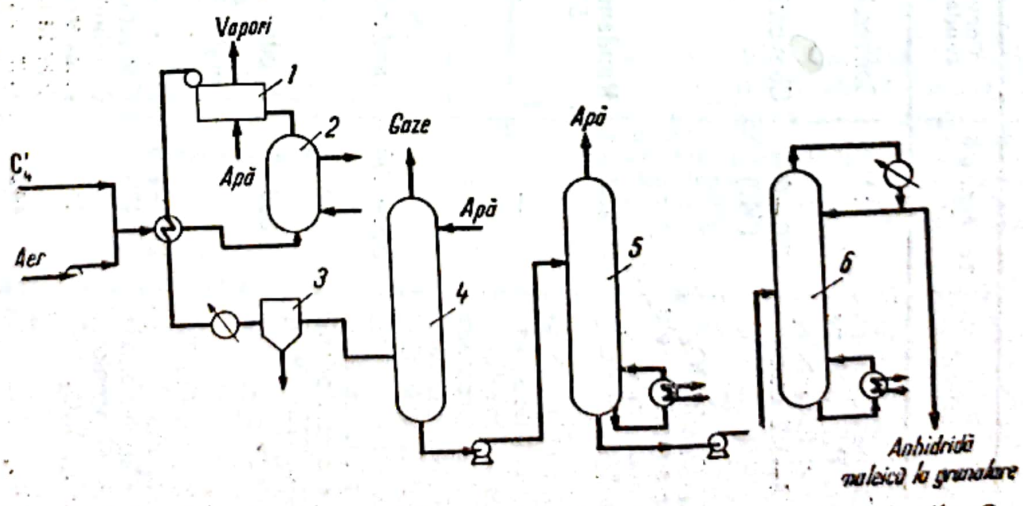


Fig. VII.15. Schema tehnologică a instalației de oxidare a hidrocarburilor C_4:
1 — cazan recuperator de căldură; *2* — reactor; *3* — separator de produse grele; *4* — coloană de absorbție; *5* — coloană de deshidratare; *6* — coloană de rectificare.

Catalizatorii de oxidare a hidrocarburilor C_4

Catalizatorul	Temperatura °C	Conversia şi randamentul %	Condiţiile de reacţie Produse formate	Materia primă	Bibliografia
$CuCl_2$ pe Al_2O_3	350	Conversia 25-35%	Aer diluat cu N_2, în prezenţa HCl	2—C_4', C_5'	[52]
Oxizi P, V, W pe suport 32% SiO_2, 0,8—1,2 mm	250—600 (340)	Conversia 25-35%	Raport hidrocarbură: oxigen de 1:3...10:1 în prezenţă de diluant, se formează acid acetic (38—40%), CO, CO_2, aldehide (20%)	C_4', C_4''	[53]
$NH_4VO_3+H_3PO_4$ pe suport de alumină. Activare la 204—593°C	482	Randamentul 55,9%	$V_2O_5:P_2O_5$ = 3:2...1:2. Raport hidrocarbură: aer de 1:15. Viteză 0,4 m/s; timp de contact 1,1 s	85% 2—C_4' 15% 1—C_4'	[54]
Fosfat şi molibdat pe gel de silice	—	—	—	C_4, C_4', C_8'	[55]
Oxid de Mo (Co, Ni) cu promotor (B, P, V), calcinat la 400 °C în aer	300—600	Randamentul 60%	Raport hidrocarbură:aer= 5:100 Viteza: 412 h^{-1} Strat fluidizat	C_4	[56]
Aluminiu cu acid fosfo-molibdenic	320	—	Se formează acid acetic. Crotonaldehidă, CH_2O, CO_2	C_4'	[57]
MoO_3, TiO_2, WO_3 Al_2O_3	530	Productivitatea 0,5 g anhidridă maleică/g C_4	—	C_4, C_4'	[58]
V, Bi, U, Cr, W, Mn, Mo	250—400	—	—	C_4', C_4''	[59]
Mo, Co, Ni-oxizi; B, P, V promotor	470	Conversia 20% Randamentul 48%	Strat fluidizat	C_4	[60]
H_3PO_4, V_2O_5	440	Conversia 97% Randamentul 45%	C' :aer = 1:100; strat fluidizat; se formează CO, CO_2, acid acetic	C_4' C_4''	[61] [62]
Li_3PO_4	442	Conversia 96% Randamentul 58%			
V_2O_5-MoO_3 pe suport	—	—	—	C_4'—C_4	[63]

Scanned with OKEN Scanner

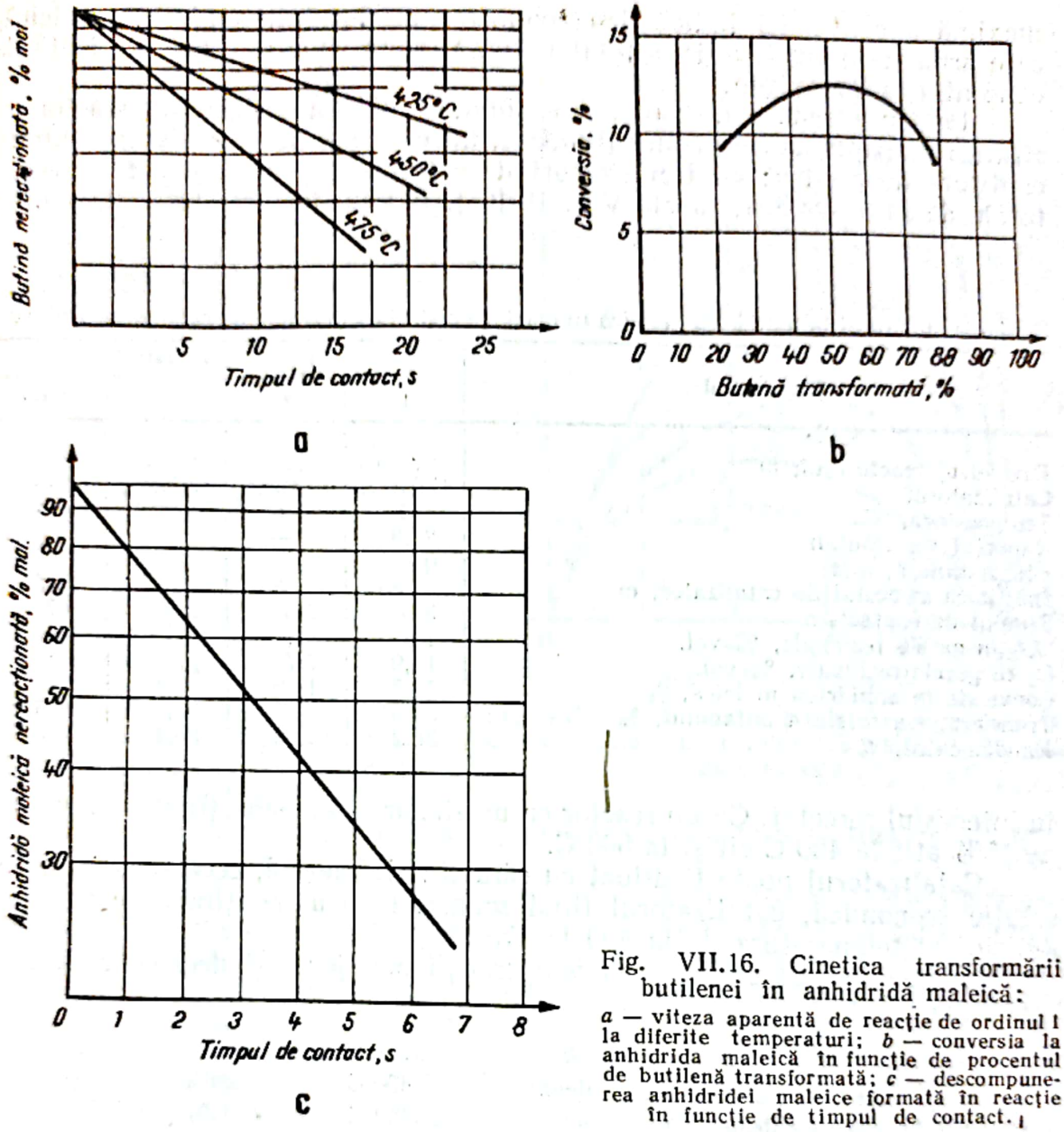


Fig. VII.16. Cinetica transformării butilenei în anhidridă maleică:

a — viteza aparentă de reacție de ordinul I la diferite temperaturi; *b* — conversia la anhidrida maleică în funcție de procentul de butilenă transformată; *c* — descompunerea anhidridei maleice formată în reacție în funcție de timpul de contact.

urmează o cinetică de ordinul 1 (fig. VII. 16, *a*) energia de activare fiind de 20 kcal/mol. Treapta determinantă de viteză este dehidrogenarea butanului.

Pentru a stabili conversia optimă, s-au variat temperatura, raportul aer : butan, viteza liniară, înălțimea stratului de catalizator și diametrul reactorului. Conversia maximă depinde numai de două variabile: gradul de transformare totală a butanului și selectivitatea catalizatorului. Cu catalizator de molibdat de cobalt, conversia maximă la anhidridă maleică are loc la o transformare totală a butanului de 50—60% (fig. VII. 16,*b*.) Această valoare

maximă a conversiei indică descompunerea produsului, anhidrida maleică, care urmează o cinetică de ordinul 1 (fig. VII. 16, *c*) şi este independentă de concentraţia în oxigen.

Pentru a reduce descompunerea produsului, s-a utilizat un reactor cu straturi multiple de catalizator fluidizat, între care se putea prelua o anumită cantitate de produs: cu trei straturi de catalizator s-au obţinut conversii totale de 24,3—24,8%, tabela VII. 18 [65]. Efectul temperaturii este minim

Tabela VII.18

Oxidarea butanului la anhidridă maleică în reactor cu straturi multiple de catalizator fluidizat

Parametrul	Reactorul cu straturi			
	1	2	3	Total
Diametrul reactorului, m	0,025	0,025	0,025	—
Catalizatorul	$CoMoO_4$	$CoMoO_4$	$CoMoO_4$	—
Temperatura, °C	430	430	475	—
Raportul aer : butan	24,8	—	—	—
Viteza liniară, m/s	0,17	0,18	0,21	—
Înălţimea stratului de catalizator, m	0,585	0,585	0,585	1,755
Timpul de contact, s	3,5	3,3	2,9	9,7
CO_2 în gazele reziduale, % vol.	1,8	4,0	6,1	6,1
O_2 în gazele reziduale, % vol.	13,9	7,7	2,0	1,7
Conversia la anhidridă maleică, %	11,7	11,5	12,1	24,3
Transformarea totală a butanului, %	30,6	33,5	60,0	84,4
Randamentul, %	38,2	34,3	20,1	28,8

în intervalul cercetat. Cu un reactor cu un singur strat s-a obţinut o conversie de 15% atît la 400°C cît şi la 500°C.

Catalizatorul poate fi diluat cu cărămidă refractară, ceea ce prezintă o soluţie economică, catalizatorul fiind scump. Pentru menţinerea conversiei s-a ridicat temperatura de la 400 la 475°C.

Olefinele C_4 se oxidează la temperaturi mai joase şi deci cu conversii mai bune:

n-butan	500°C	12%
amestec *cis* + *trans*-2-butilenă	450°C	24%
cis-2-butilenă	450°C	31%

La oxidarea butanului care se desfăşoară după următoarea schemă:

$$\begin{array}{ccccc} \text{butan} & \xrightarrow{k_a} & \text{butilenă} & \xrightarrow{k_b} & \text{anhidridă maleică,} \\ & \searrow k_b' & & \swarrow k_c & \\ & & \underbrace{CO_2,\ CO,\ H_2O} & & \end{array} \qquad (1)$$

reacţia de dehidrogenare este mai lentă, determinantă de viteză, iar cea de oxidare mai rapidă.

Simplificînd schema numai la principalele reacţii consecutive de ordinul 1:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (2)$$

unde: A = butan, B = anhidridă maleică, C = bioxid de carbon se obţine pentru viteza de formare a anhidridei maleice expresia:

$$\frac{dC_B}{dt}\rightarrow = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \qquad (3)$$

Integrarea ecuaţiei de viteză permite obţinerea concentraţiei componentelor A şi B în funcţie de timp:

$$C_A = ae^{-k_1 t} \qquad (4)$$

$$C_B = \frac{ak_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \qquad (5)$$

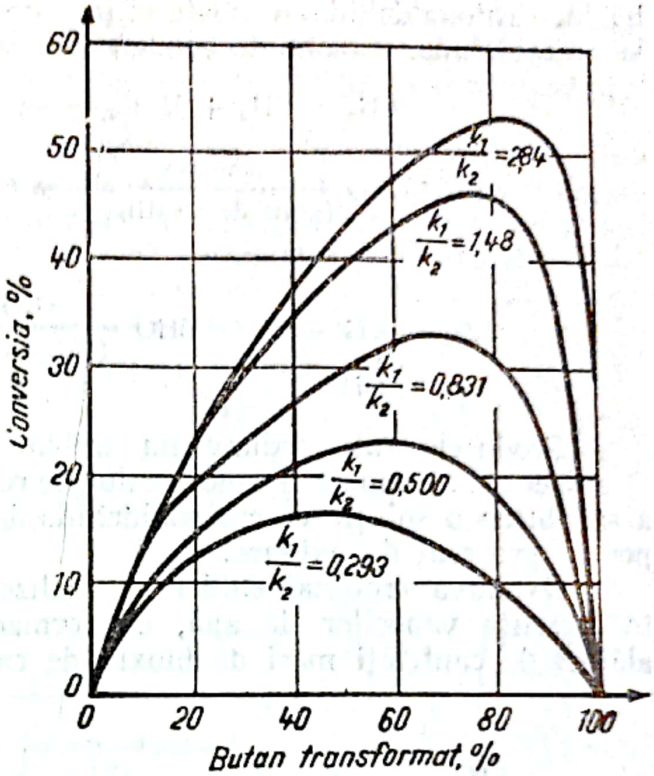


Fig. VII.17. Distribuţia produşilor de reacţie la oxidarea butanului la anhidridă maleică în funcţie de conversie.

Cu ajutorul relaţiilor (3)—(5) se poate calcula conversia la anhidridă maleică în funcţie de procentul de butan transformat pentru diferite valori ale raportului k_1/k_2, deci la diverse temperaturi, rezultatele fiind reprezentate în fig. VII.17.

Experienţa arată o conversie maximă la anhidridă maleică la o transformare totală de 50—60% a butanului. Conversia teoretică maximă este cuprinsă între 25 şi 33%, pe cînd cea experimentală pentru un singur strat de catalizator este de 15%. Diferenţa este atribuită oxidării directe a butilenei la oxid de carbon şi apă.

Variaţia raportului între conversia determinată experimental şi cea teoretică maximă (15/33) × 100 la (15/25) × 100 = 45—60%, reprezintă intervalul de randament maxim care poate fi atins fără descompunerea anhidridei.

Rezultatele obţinute indică posibilitatea realizării industriale a reacţiei de oxidare a butanului, fie lucrînd în reactoare cu straturi multiple de catalizator şi extragerea intermediară a produsului, fie lucrînd cu recircularea butanului, la conversii mai mici, dar randamente mai mari. Faptul că randamentele şi conversiile s'nt numai puţin influenţate de variaţia temperaturii în intervalul 400—500°C, permit realizarea reacţiei şi într-un reactor în strat fix, de tipul celor descrise la oxidarea benzenului, a *o*-xilenului sau a naftalinei.

4) **Oxidarea crotonaldehidei.** Deşi încă nu se cunosc aplicaţii industriale, oxidarea crotonaldehidei reprezintă un procedeu posibil de extindere indus-

trială. Crotonaldehida se poate obţine uşor din etilenă prin oxidarea directă la acetaldehidă, urmată de condensarea la crotonaldehidă:

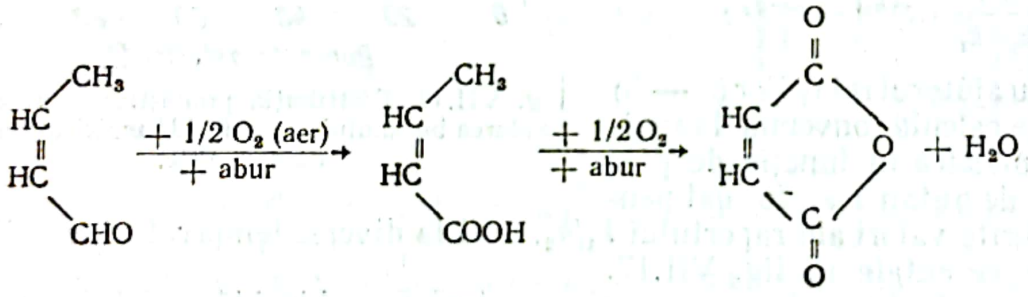
$$CH_2 = CH_2 + {}^1/_2\, O_2 \longrightarrow CH_3 - CHO + H_2O$$

$$2\, CH_3CHO \xrightarrow[\text{(urme de alcalii)}]{\text{condensare}} CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CHO$$

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2 - CHO \xrightarrow[(H_2SO_4)]{-\,H_2O} CH_3CH = CH - CHO$$

Produsele intermediare nu trebuie izolate din mediile de reacţie. O antrenare cu vapori a amestecului de reacţie este practic suficientă pentru a se obţine o soluţie de crotonaldehidă de puritate şi concentraţie suficiente pentru procesul de oxidare.

Oxidarea crotonaldehidei se realizează pe catalizatori la 350—450°C în prezenţa vaporilor de apă, cu formarea intermediară de acid crotonic, alături de cantităţi mari de bioxid de carbon:



La peste 500°C se formează produse de piroliză termică, ca de exemplu metan, etilenă şi acetaldehidă.

Catalizatorii folosiţi sînt oxizi de V, Ti, Mo pe suport de piatră ponce sau alumină. Activitatea catalizatorului rămîne neschimbată timp îndelungat [66].

Conversia la anhidridă maleică creşte o dată cu raportul aer: crotonaldehidă, dar randamentul prezintă un maximum (55%) pentru valoarea raportului de 30: 1 (fig. VII. 18) [67]; conversia creşte continuu din cauza oxidării la bioxid de carbon.

Influenţa temperaturii este reprezentată în fig. VII. 19, iar a timpului de contact în fig. VII. 20. Între 340 şi 460°C conversia creşte, dar randamentul descreşte. La temperaturi mai înalte au loc oxidări ale anhidridei maleice formate. Randamentul maxim s-a obţinut la 360°C, cu o conversie de 30% şi randament de 77%.

Între 0,2 şi 0,5 s conversia creşte sensibil, randamentul scăzînd uşor. La 0,25 s s-a obţinut o conversie de 32% şi un randament de 65% în anhidridă maleică sau 78% dacă se adaugă şi acidul crotonic format.

Există posibilitatea recirculării acidului crotonic, deoarece s-a constatat că poate fi transformat în acid maleic cu aproximativ aceeaşi viteză cu care acesta se formează din aldehidă, avînd ca rezultat creşterea conversiei şi a randamentului global în anhidridă maleică.

Randamentul maxim în anhidridă maleică şi acid crotonic (86,5%) s-a obţinut cu o conversie de 28,1% la 343°C, la un raport molar aer: crotonaldehidă de 30: 1, mediul de reacţie fiind diluat cu vapori de apă în raport apă aldehidă 7: 1, la timp de contact de 0,2 s, pe catalizator V_2O_5 topit pe alu-

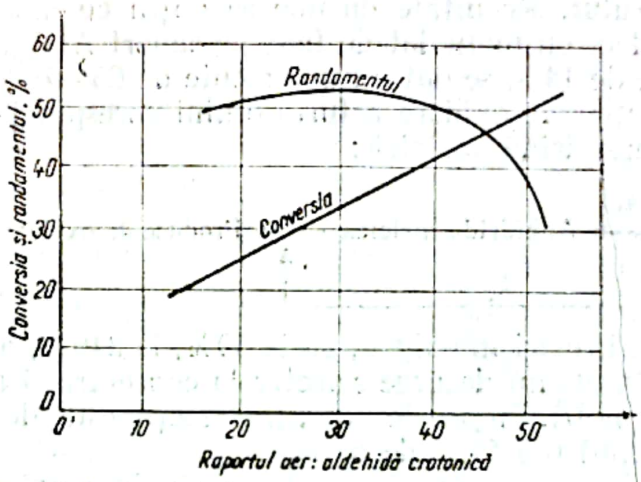


Fig. VII. 18. Variaţia conversiei şi randamentului la oxidarea crotonaldehidei în funcţie de raportul reactanţilor.

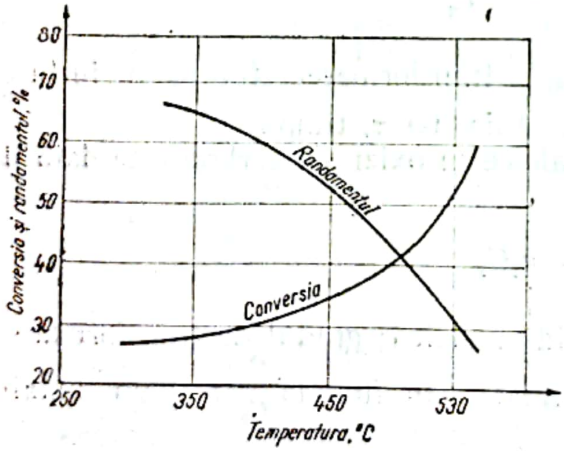


Fig. VII.19. Variaţia conversiei şi randamentului la oxidarea crotonaldehidei în funcţie de temperatură.

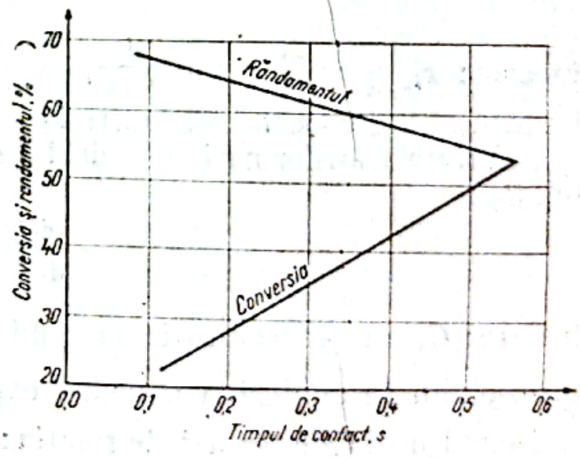


Fig. VII.20. Variaţia conversiei şi randamentului la oxidarea crotonaldehidei în funcţie de timpul de contact.

mină. Un rezultat considerat mai economic s-a obţinut la 350°C, cu un timp de contact de 0,5 s, cu randament combinat 76% şi cu o conversie de 50% [67].

5) Oxidarea furfurolului. Oxidarea furfurolului decurge în condiţii asemănătoare oxidării hidrocarburilor.

Catalizatorii sînt oxizii de vanadiu şi de molibden [68], oxidarea efectuîndu-se cu aer la 250—400°C cu randamente de 40—85% [69]. Catalizatorii se depun pe medii cu proprietăţi conducătoare termice bune, de exemplu aluminiu.

La timpi de contact de 0,6 s şi la o concentraţie a furfurolului în aer de 0,25% vol., la 320—370°C se obţin randamente de 60—80% cu conversii de peste 95% [70]

În strat fluidizat, elementul determinant este, ca şi la oxidarea benzenului natura catalizatorului. Rezultate optime se obţin cu amestec de oxizi de vanadiu şi molibden, cu molibdat de fier, pe suport Al_2O_3. La timpi de contact relativ lungi, de 14 s, se obţin randamente de 65—75% [71].

Cinetica reacţiei de oxidare a furfurolului corespunde schemei generale a oxidărilor la anhidridă maleică:

$$\begin{tikzcd} \text{Furfurol} \arrow[r, "k_1"] \arrow[rr, bend right, "k_2"'] & \text{Anhidridă maleică} \arrow[r, "k_3"] & \text{Produse de oxidare completă} \end{tikzcd}$$

La concentraţii mari în oxigen, peste 50%, la 340°C, procesul de oxidare pe catalizatori de vanadiu decurge selectiv la concentraţii iniţiale în furfurol de 4,0—6,0 · 10^{-4} mol/l. În aceste condiţii, reacţia este de ordinul 1 faţă de furfurol şi de ordinul 0,5 faţă de oxigen.

Constantele de viteză din schema de mai înainte sînt în relaţia:

$$k_1 + k_2 = k = \frac{k_{in}}{C_0}$$

în care: $k_{in} = \frac{C_0}{\tau\sqrt{[O_2]}} \cdot \ln \frac{1}{1-x}$, măsoară transformarea totală a furfurolului, C_0 fiind concentraţia iniţială a acestuia, iar τ, timpul.

Viteza transformării anhidridei maleice în oxizi de carbon este dată de relaţia:

$$\frac{-dC_1}{d\tau} = k_3 C_1$$

în care: C_1 este concentraţia în anhidridă maleică; gradul de transformare a furfurolului în anhidridă maleică, exprimat prin funcţia $\frac{C_1}{C_0}$ are un maxim la timpul de contact τ dat de relaţia:

$$\tau = \frac{\ln \frac{k}{k_3}}{k - k_3}.$$

Raportul $\frac{k_1}{k - k_3}$, de care depinde gradul de oxidare a furfurolului la anhidridă maleică, nu depinde practic de C_0.

Expresiile deduse pentru concentraţia C_1 a anhidridei maleice la timpul τ şi pentru concentraţia C_2 a produselor de oxidare totală sînt:

$$C_1 = \frac{k_1 C_0}{k - k_3}(e^{-k_3\tau} - e^{-k\tau});$$

$$C_2 = \frac{k_1 k_3 C_0}{k - k_3}\left(\frac{e^{-k\tau} - 1}{k} - \frac{e^{-k_3\tau} - 1}{k_3}\right) + \frac{k_2 C_0}{k}(1 - e^{-k\tau}).$$

S-au măsurat valorile date în tabela VII.19 [72].

Dintre produsele de reacţie doar oxidul de carbon frînează puţin reacţia; apa modifică selectivitatea procesului prin accelerarea scindării oxidului de carbon. Furfurolul frînează reacţia numai la concentraţii mai mari; acest efect dispare la mărirea diluţiei [73].

6) Separarea anhidridei maleice. Concentraţia în anhidridă maleică a gazelor de reacţie de la oricare din procedeele enumerate este foarte mică, din cauza volumelor mari de aer. Un gaz de reacţie tipic provenit de la oxidarea benzenului, conţine, în % vol.:

anhidridă maleică	1,0
oxigen	8,6
bioxid de carbon	8,0
apă	5,0
azot	77,4

Ca impurităţi apar benzochinona, acidul acetic, anhidrida acetică, fenolul, gudroanele. Dacă anhidrida maleică nu a fost separată prin sublimare din gaze, amestecul este răcit la 100—150°C în schimbătoare de căldură şi apoi trecut la spălare în coloane cu umplutură, în care se recirculă apa la 30—40°C, pînă la atingerea concentraţiei dorite, de obicei 30—40%. În coloanele de spălare se depun gudroane. Soluţiile de acid maleic trec la deshidratare.

Tabela VII. 19

Cinetica oxidării furfurolului la anhidridă maleică

(C_o: I — 0,40 · 10⁻⁴; II — 0,67 · 10⁻⁴; III — 0,94 · 10⁻⁴; IV — 1,35 · 10⁻⁴ mol/l)

t, °C	$k_{in} \cdot 10^{-3}$ s⁻¹ · mol 0,5 · l—0,5	$\frac{k_1}{k-k_3}$	k_1, s⁻¹				k_2, s⁻¹				$\frac{k_3}{s^{-1}}$	Energia de activare, kcal		
			I	II	III	IV	I	II	III	IV		E_1	E_2	E_3
309	1,7	1,2	4,2	2,3	1,4	0,8	—	0,3	0,4	0,5	0,5	15,1	15,9	11,8
317	2,0	1,1	4,6	2,5	1,6	0,9	0,3	0,5	0,5	0,6	0,6	±1,5	—27	—
334	3,1	1,0	6,9	3,8	2,5	1,5	0,5	0,7	0,7	0,8	0,8	—	—	—
350	4,2	1,0	8,9	4,8	3,2	1,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	—	—	—

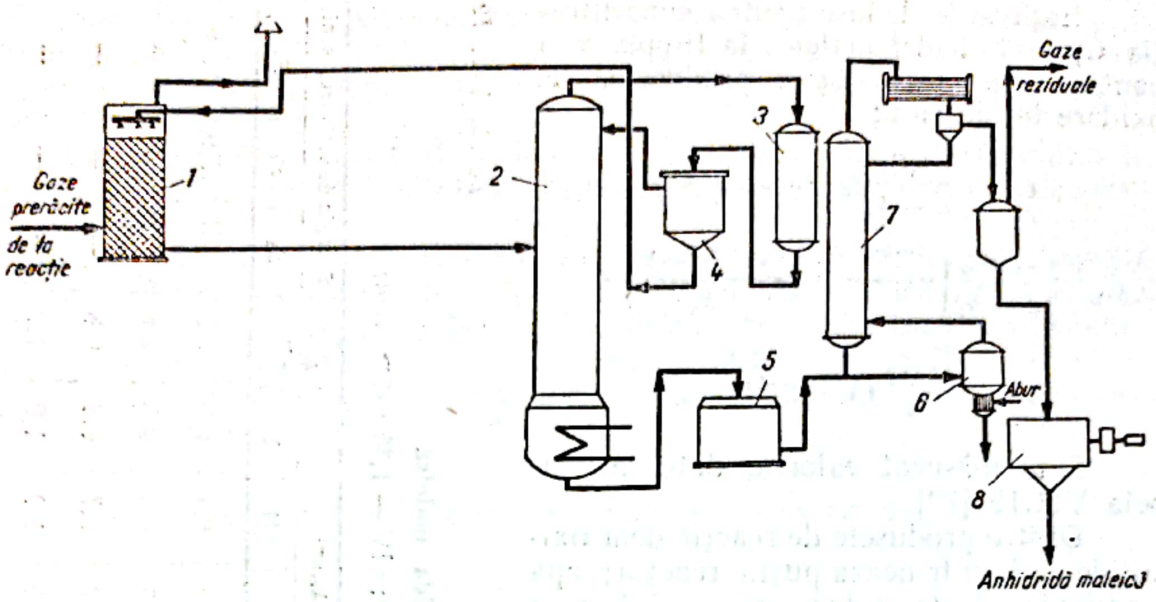


Fig. VII.21. Schema instalaţiei de separare a acidului maleic şi de deshidratare la anhidridă: *1* — coloană de absorbţie în apă; *2* — coloană de deshidratare; *3* — condensator; *4* — vas florentin; *5* — rezervor pentru anhidridă maleică brută; *6* — refierbător; *7* — coloană de rectificare; *8* — valţ de cristalizare.

Pentru evitarea înfundării schimbătoarelor de căldură se poate pulveriza apă, coborînd temperatura la un nivel imediat superior punctului de rouă al gazelor în raport cu anhidrida maleică, circa 85—90°C. La o uşoară răcire se separă o fază apoasă care conţine o cantitate mare de acid maleic, respectiv circa 60% (fig. VII. 21).

Gazele reziduale răcite se pot introduce în alte coloane de spălare cu apă, unde se recuperează restul de anhidridă maleică [74]. În acest fel însă se măresc cantităţile de apă supuse evaporării şi se supun noi utilaje coroziunii acidului maleic.

Pentru a evita evaporarea soluţiei de acid maleic, cu inerentele pierderi prin izomerizare, se foloseşte şi condensarea parţială a gazelor de oxidare la temperaturi inferioare temperaturii de congelare a anhidridei maleice (52—53°C). Astfel nu se formează faza lichidă, deoarece vaporii de anhidridă maleică nu reacţionează cu apa. În acest fel se separă 60—80% din anhidridă, în două răcitoare lucrînd alternativ, din care produsul se scoate prin topire cu abur [75—77]. Prin răcire, după diluare rapidă cu gaz inert şi după filtrare la 20°C, se obţine pînă la 97% anhidridă maleică [78]. Procedeul este asemănător celui practicat la anhidrida ftalică (v. acolo).

Absorbţia în dizolvanţi organici, în care anhidrida este solubilă, dar apa nu este solubilă, permite izolarea din gaze fără a trece prin faza de acid maleic. Din dizolvant, anhidrida maleică se recuperează prin cristalizare sau prin distilare. Intervin probleme de purificare ulterioară a dizolvanţilor şi de evitare a formării de amestecuri explozive cu gazele conţinînd oxigen.

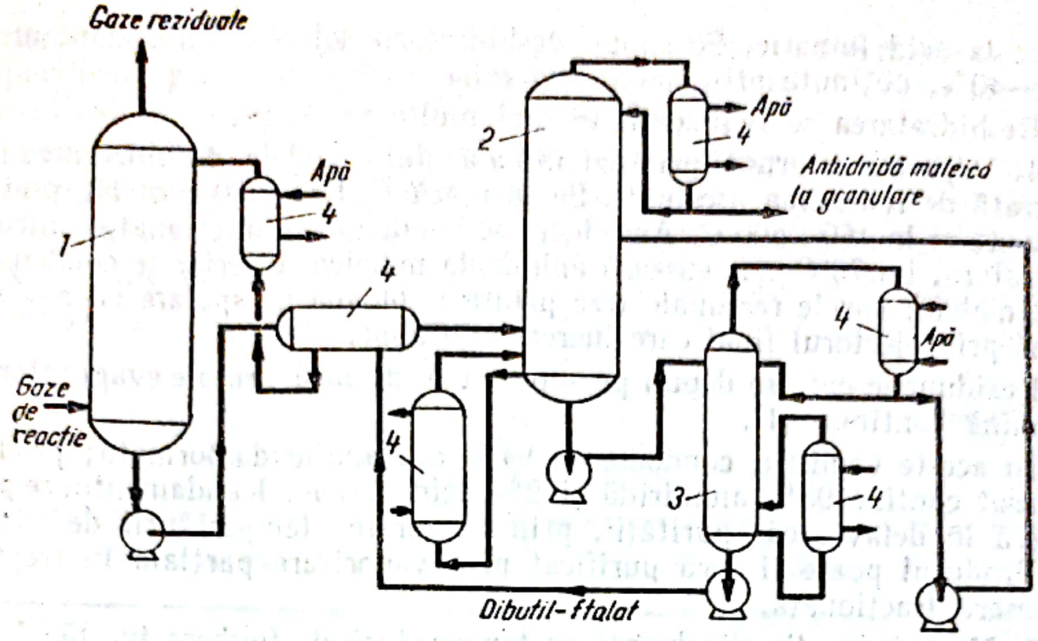


Fig. VII.22. Schema instalaţiei de separare a anhidridei maleice cu dibutil-ftalat

1 — coloană de absorbţie; *2* — coloană de rectificare cu talere; *3* — coloană de desorbţie; *4* — schimbătoare de căldură.

Ca dizolvanţi s-au propus:

— dibutil-maleat la 30—100°C; distilarea soluţiei obţinute permite recuperarea anhidridei maleice cu o concentraţie de 92—93% [79];

— α-clor-naftalina, la 45°C, anhidrida maleică recuperîndu-se prin cristalizare la +3°C [78];

— polibenzili; se lucrează în două coloane de absorbţie; în prima se obţine o soluţie de 10—15% anhidridă maleică, în a doua o soluţie de 2%; separarea de polibenzil se realizează prin distilare în vid [80];

— dibutil-ftalat la 50°C; substanţa are presiune joasă de vapori şi bună stabilitate termică pînă la 250°C.

Gazul prerăcit este adus în contact cu dibutil-ftalatul în coloana de absorbţie, cu recircularea absorbantului pînă la concentraţii de 15% greut. O parte din dizolvant se scoate şi se distilă la o presiune remanentă de 5 mm Hg în vîrful coloanei, şi 20 mm Hg în bază, la 200°C; anhidrida brută se trece la purificare, iar cozile din bază la o coloană de desorbţie. Aceasta lucrează la 250°C şi 5—10 mm Hg; produsul de vîrf al coloanei de desorbţie trece la rectificare, iar cozile se răcesc şi se recirculă la absorbţie [81, 82]. Schema unei astfel de instalaţii este reprezentată în fig. VII.22.

În afară de absorbţie se foloseşte pentru recuperarea anhidridei maleice din gaze şi adsorbţia pe cărbune activ, urmată de desorbţie în vid, la 250°C; se obţin recuperări de 97% [82—84].

7) Deshidratarea acidului maleic. Problema deshidratării acidului maleic la anhidridă este dificilă din cauza necesităţii evitării izomerizării

termice la acid fumaric. Se supun deshidratării soluţiile cu o concentraţie de 30—40%, obţinute prin spălarea gazelor.

Deshidratarea se realizează în mai multe variante:

1. Vaporizarea bruscă prin detentă a acidului maleic, deshidratarea fiind favorizată de reducerea presiunii. Se lucrează la 100—200 mm Hg presiune remanentă şi la 160—200°C. Amestecul se condensează fracţionat, controlînd temperatura. La 70°C condensează anhidrida maleică, ulterior se condensează acidul maleic; gazele reziduale trec printr-o coloană de spălare cu apă şi se elimină prin ejectorul final care lucrează cu abur.

Reziduurile care se depun pe suprafeţele de încălzire ale evaporatorului se elimină continuu [1].

În aceste condiţii, condensează 94% din anhidrida formată; produsul condensat conţine 98% anhidridă şi 2% acid maleic. Randamentul se poate ameliora în defavoarea purităţii, prin micşorarea temperaturii de condensare. Produsul poate fi încă purificat prin vaporizare parţială în trepte şi condensare fracţionată.

2. Vaporizare din dizolvanţi cu temperatură de fierbere înaltă. Acidul maleic se circulă sub formă de soluţie concentrată în xilen pînă la 40—70%, printr-o cameră de contact la 200°C, cu o durată de staţionare de 30 s — 2 min. Apa se elimină prin vaporizare. Din dizolvant, o parte se elimină continuu şi se distilă pentru recuperarea xilenului [85].

Într-o altă variantă, soluţia apoasă de acid maleic se alimentează continuu în partea superioară a unei coloane în care se refluxează vaporii unui lichid organic inert (xilen, clor-benzen) dizolvant pentru anhidrida maleică, cu temperatura de fierbere sub cea a anhidridei maleice. Azeotropul apă-dizolvant se îndepărtează continuu pe la partea superioară a coloanei; după condensare se separă apa, dizolvantul fiind recirculat la coloană. Soluţia concentrată de anhidridă maleică se scoate pe la partea inferioară a coloanei (136—142°C) şi se distilă pentru îndepărtarea dizolvantului [86—89].

Amestecul de alimentare poate conţine acid fosforic (0,4% vol.) [90] sau acid sulfuric (1,5%) [91] pentru mărirea randamentului de deshidratare. Operaţia se poate conduce sub un uşor vid [92].

Coroziunea este puternică şi pentru materiale de construcţie se propun argintul, oţel cu crom şi metal Monel [93].

3. Cristalizarea fracţionată din soluţii 65% [94].

4. Distilarea directă. Soluţia apoasă de acid maleic se trece printr-o baie topită de anhidridă maleică, cu separarea vaporilor de apă prin condensare parţială [95] (v. fig. VIII.22).

8) Purificarea anhidridei maleice. Anhidrida maleică conţine ca impurităţi acid maleic, produşi de oxidare ai benzenului (ca benzochinonă, fenol) sau ai hidrocarburilor de la care derivă, materiale polimere. Din gazele de la oxidare pot fi îndepărtate unele impurităţi (polimeri) prin trecere prin turnuri cu cărbune activ.

Anhidrida maleică brută provenită prin sublimare din gazele de reacţie este purificată prin distilare în vid la 20 mm Hg într-un sistem identic cu cel practicat la anhidrida ftalică (v. acolo) [96, 97].

Dacă anhidrida maleică a fost recuperată integral ca soluţie apoasă, soluţia se poate purifica prin adsorbţie, prin trecere printr-o coloană umplută cu poliamidă; ulterior, impurităţile reţinute se eluează cu dizolvant pur [98].

Condiţiile de calitate impuse anhidridei maleice sînt date în tabela VII. 20 [103].

Tabela VII. 20

Condiţiile de calitate pentru anhidrida maleică

Condiţia	valoarea
Conţinutul, % min.	99,7
Culoarea topiturii (APHA) max.	20
Temperatura de topire, °C min.	52,4
Aspectul soluţiilor:	
— în xilen: 1 g în 25 ml	clar
— în apă: 1 g în 10 ml	clar
Fier, % max.	0,0005
Cenuşă, % max.	0,01
Insolubile în benzen (acid maleic), %	0,1

Anhidrida maleică se poate purifica şi prin dizolvare într-un lichid organic inert cu care formează un azeotrop cu temperatură de fierbere joasă şi supunînd soluţia distilării. Se foloseşte astfel *o*-diclor-benzen, care distilă o dată cu anhidrida maleică la 170—172°C; anhidrida se separă prin condensare şi răcire [99]. Distilarea poate fi condusă şi într-o atmosferă reducătoare de bioxid de sulf. Se mai obţine produs pur prin recristalizare, în prezenţa substanţelor reducătoare (Na_2SO_3) [100].

9) **Producerea de acid maleic şi fumaric.** În unele procese de polimerizare, în special în producţia de poliesteri nesaturaţi, anhidrida maleică este înlocuită parţial cu acid maleic sau fumaric.

Acidul maleic se obţine din soluţiile sale apoase prin decolorare cu cărbune activ, concentrare prin evaporare şi cristalizare prin răcire. Cristalele se usucă cu aer.

Acidul fumaric se obţine prin izomerizarea catalitică a acidului maleic. Se folosesc drept catalizatori de izomerizare acizii minerali puternici, compuşi cu sulf (tiouree, ditiocarbamaţi, mercaptani) sau azot (amoniac, amine, primare şi secundare, piridină), săruri de metale grele.

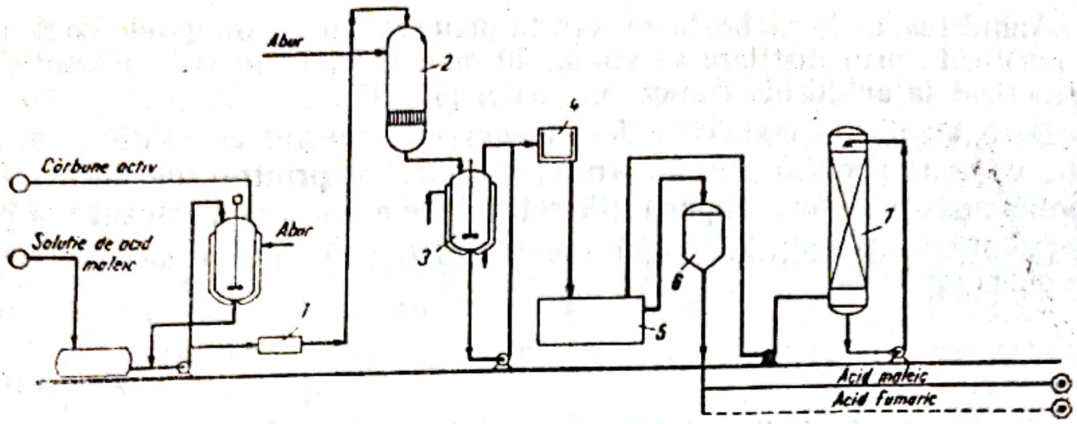


Fig. VII.23. Schema instalaţiei de obţinere a acidului maleic şi fumaric: 1 — filtru; 2 — reactor de izomerizare şi evaporator; 3 — vas de cristalizare; 4 — centrifugă; 5 — uscător; 6 — recipient; 7 — coloană de spălare.

Soluţiei apoase de acid maleic i se adaugă catalizatorul, soluţia este concentrată, izomerizarea avînd loc simultan şi apoi acidul fumaric este cristalizat prin răcire.

În fig. VII.23 este reprezentată o instalaţie pentru fabricarea acidului maleic, cît şi a acidului fumaric.

Depozitare, coroziune. Pentru evitarea colorării la depozitare se recomandă un tratament prealabil prin încălzire cu H_3PO_4 [101] sau cu H_3BO_3 [102]. Drept materiale de construcţie pentru utilajele în contact cu anhidrida maleică se recomandă oţelurile inoxidabile [101] sau pasivizate prin tratare cu amoniac la 300°C [102].

Toxicologie. Anhidrida maleică este relativ toxică. Doze de 0,5 g/kcorp peroral sînt letale. Irită pielea şi mucoasele, în special mucoasa ochilor, producînd deranjarea vederii prin edem acut. Poate duce chiar la o deteriorare permanentă a corneei.

Din cauza volatilităţii mari, chiar la temperatura de 60—80°C se obţin concentraţii în aer de 5—10 mg/l.

Concentraţii de 4—5 mg/l produc iritaţii puternice ale mucoaselor căilor respiratorii şi ale conjuctivelor. Concentraţii de 10 mg/l. produc la animale, după cîteva ore de inhalare, iritaţii foarte puternice, greutatea respiraţiei şi după mai multe inhalări — moartea.

Ca profilaxie se recomandă o bună ventilaţie a locului de muncă şi ochelari de protecţie.

La stropire cu anhidridă maleică lichidă, locurile stropite trebuie imediat curăţite.

Substanţa este inflamabilă şi poate întreţine arderea.

Consumurile specifice necesare pentru producţia anhidridei maleice prin oxidarea benzenului sînt:

benzen, t/t	1,250
catalizator, t/t	0,002
energie electrică, kWh/t	1500
apă răcire, m^3/t	1500

d. Constante fizice

Constantele fizice ale acidului şi anhidridei maleice sînt date în tabela VII.21.

Tabela VII. 21

Constantele fizice ale acidului şi anhidridei maleice

Constanta	Acidul maleic	Anhidrida maleică
Masa moleculară	116,07	98,06
Densitatea d_4^{15}, g/cm³	1,609	1,48 (solid) 1,324 (lichid)
Forma cristalelor	Monoclinic	Aciculare ortorombice
Temperatura de topire, °C	130—131	52,6—52,8
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	—	199,9
Căldura specifică, cal/g · grd.:		
solid	—	0,285
lichid	—	0,396
Căldura de vaporizare, kcal/mol.	—	13,1
Căldura de dizolvare, kcal/mol	—4,44	8,33
Căldura de topire, kcal/mol	—	2,75
Căldura de combustie la 25°C, kcal/mol	332,29	333,9 [120]
Căldura de formare la 25°C, kcal/mol	112,23	112,23 [121]
Constanta dielectrică la 60°C	—	50
Susceptibilitatea magnetică specifică	—	$0,3654 \cdot 10^{-6}$

Solubilităţile anhidridei maleice în diferiţi dizolvanţi sînt date în tabela VII.22.

Tabela VII. 22

Solubilitatea anhidridei maleice la 25°C

Dizolvantul	Solubilitatea g/100 g dizolvant
Apă	78,8
Benzen	50
Toluen	23,4
o-Xilen	19,4
Tetraclorură de carbon	0,6
Cloroform	52,5
Acetat de etil	42
Alcool	foarte uşor cu formare de ester
Acetonă	227
Dioxan	foarte uşor
Apă la 97,5°C	392,6

Densitatea, presiunea de vapori şi viscozitatea în funcţie de temperatură sînt date în fig. VII.24 — VII.26.

În literatura de specialitate sînt descrise spectrul în infraroşu [104] şi cel în ultraviolet [105].

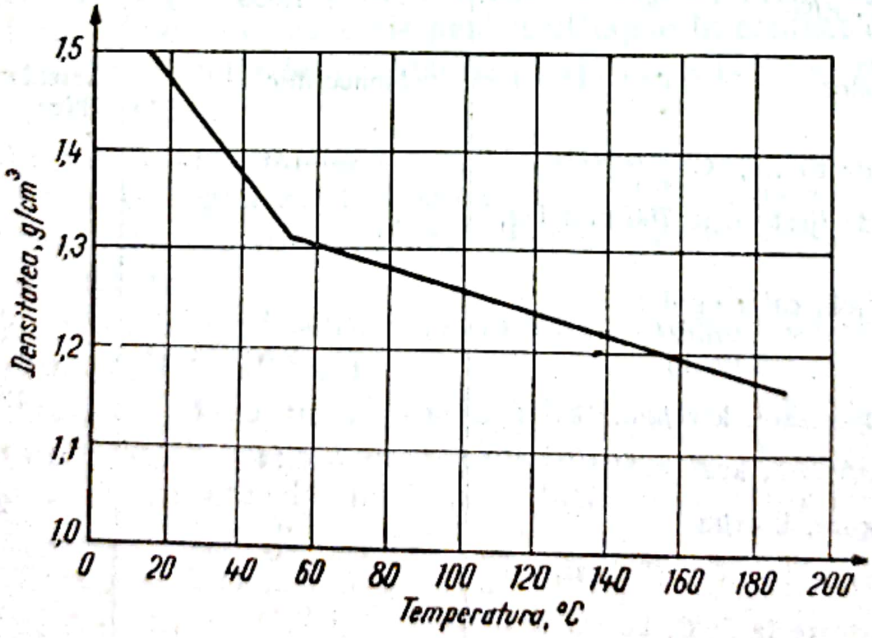


Fig. VII.24. Variaţia densităţii anhidridei maleice în funcţie de temperatură.

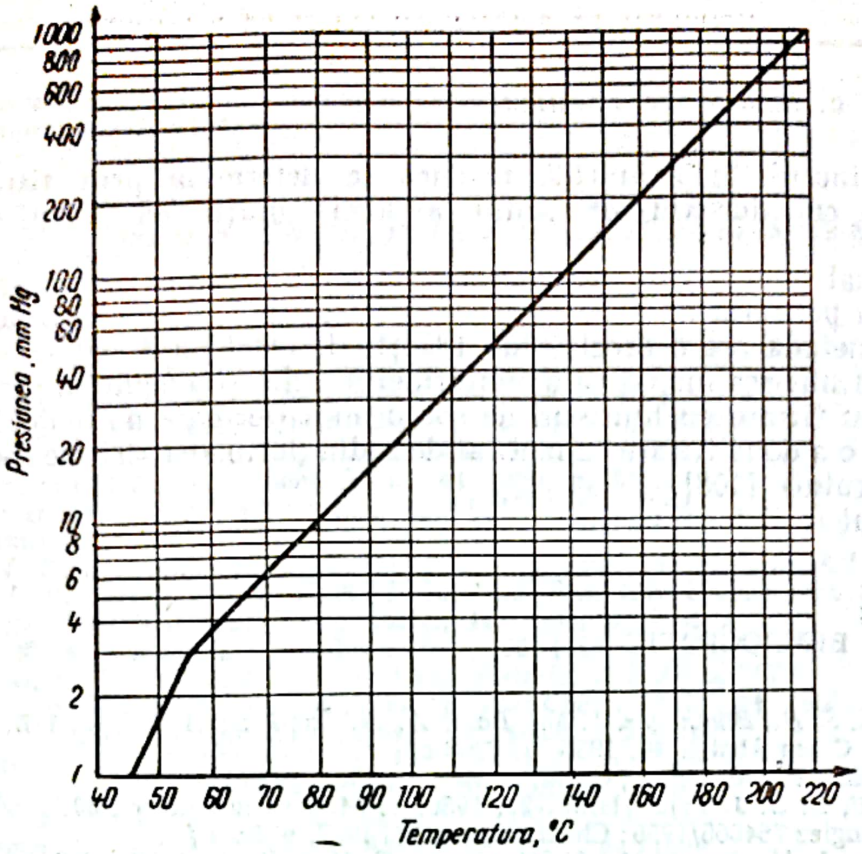


Fig. VII.25. Variaţia presiunii de vapori a anhidridei maleice în funcţie de temperatură.

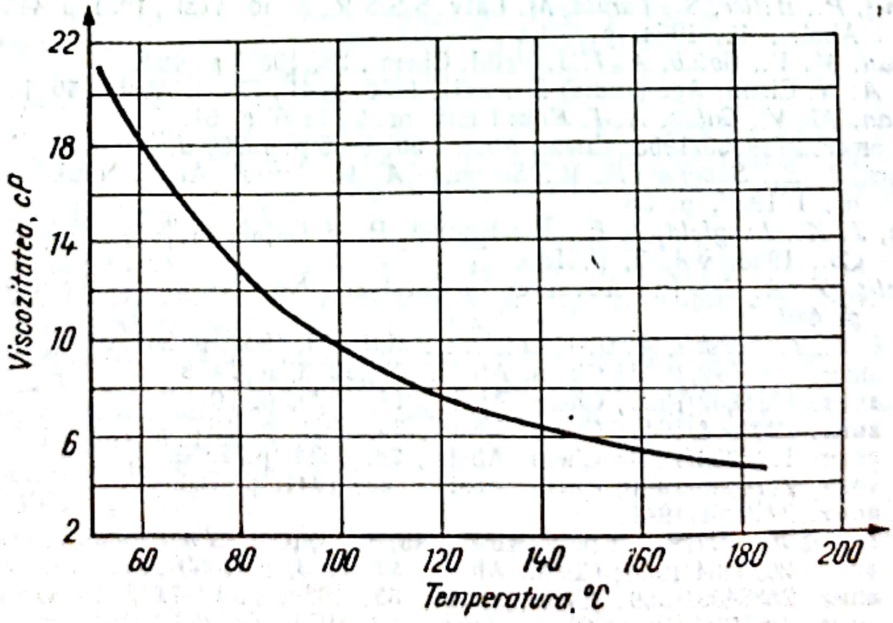


Fig. VII.26. Variaţia viscozităţii anhidridei maleice în funcţie de temperatură.

c. Metode de analiză.

Conţinutul în anhidridă maleică se determină prin titrarea potenţiometrică cu hidroxid de sodiu a unei soluţii de xilen diluată cu apă [106].

Se mai indică amidarea cu exces de *m*-clor-anilină în benzen sau nitrobenzen, în prezenţă de acid acetic şi titrarea potenţiometrică a aminei reziduale; metoda are o precizie de 1% [107].

Determinarea împreună a anhidridei maleice şi a acidului maleic se efectuează prin titrare cu hidroxid de sodiu apos (formare de maleat de sodiu), urmată de o a doua titrare cu metilat de sodiu (formarea sării de sodiu a monometil-esterului) [108].

Fierul se determină în cenuşă ca tiocianat feric.

BIBLIOGRAFIE

1. *Nair, C. S. B., Bhatnagar, J. N., Baso, A. N.* În: J. Sci. Ind. Res., **13B**, 1954, p. 220; Chem Abstr., **49**, 1955, p. 6208 *c*.
2. Brev. englez 755012/1956; Chem. Abstr., **51**, 1951, p. 8142 *e*.
3. *Spasskii, S. S.* J. Prikl. Him., **29**, 1956, p. 447; Chem. Abstr., **50**, 1956; p. 13853 *a*.
4. Brev. englez 754665/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 5837 *f*.
5. *Saripov, A. H., Imaev. M. A., Maximova, G. N.* Neftehimiia, **2**, 1962, p. 359.
6. *Rusianova, N. D., Harlampovici, G. D., Beleaeva, G. F.* Kinetika. i Kataliz, **3**, 1962, p. 289.
7. *Kernos, I. D., Moldavski, B. L., Klionskaia, E. A.* Kinetika i Kataliz, **3**, 1962, p. 271.
8. *Kaluniş, P., Hiller, S., Tarvid, M.* Latv. S.S.S.R. Akad. Vest., **1951**, p. 443—452; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 9994 *g*.
9. *Goffman, M. V., Golub, A. I.* J. Prikl. Chem., **28**, 1955, p. 483.
10. *Basu, A. N.* Chem. Age (India) Z nr. (1), 1956, p. 41; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 11645 *c*.
11. *Goffman, M. V., Golub, A. I. Koks* i Him nr. 2, 1956, p. 51.
12. Brev. amer. 2719853/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956 p. 13990 *d*.
13. *Rafikov, S. B., Suvorov, B. V., Solomin, A. V.* Izvest. Akad. Nauk kazah S.S.S.R., nr. 1 1957, p. 58.
14. *Dixon, J. K., Longfeld, J. E.*, În: Emmet, P. H. Catalysis, New York, Reinhold Publ. Co., 1960, vol. 7, p. 185.
15. *Margolis, Y. A. L.*, În: Advances în Catalysis, New York, Academic Press, vol. 14, p. 429.
16. *Ioffe, I. I., Liubarskii, A. G.*-Kinetika i Kataliz, **3**, 1962, p. 261.
17. Brev. amer. 1895522/1933; Chem. Abstr., **27**, 1933, p. 2458.
18. Brev. amer. 1318632/1920; Chem. Abstr., **14**, 1920, p, 70.
19. Brev. amer. 2209908/1941; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 135.
20. Brev. amer. 1945354/1924; Chem. Abstr., **28**, 1934, p. 2366.
21. Brev. amer. 2214030/1941; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 754.
22. Brev. amer. 2229361/1941.
23. Brev. englez 701707/1953; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 3245 *h*.
24. Brev. amer. 2625554/1953; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 1000 *a*.
25. Brev. amer. 2885409/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 18871 *f*.
26. Brev. amer. 2674582/1954; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 8258 *f*.
27. Brev. amer. 2624744/1953; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 11236 *h*.
28. Brev. japonez 3522/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 5549 *i*.
29. *Leszczynski, Z., Kurovski, S., Kubica, I.* Przemysl Chem., **40**, 1961, p. 157.

Scanned with OKEN Scanner

30. Brev. amer. 3005831/1961; Ref. J. Himia, **1963** p. 457.
31. Brev. amer. 2294130/1941.
32. Brev. amer. 2777860/1954.
33. Brev. amer. 2625554/1953.
34. *Sherwood, P. W.* Petr. Proc., nr. 11, nov. 1956, p. 82.
35. *Trehan, B. S., Suri, G. K., Thampy, R. T.*, J. Sci. Ind. Res. (India), **18 B**, nr. 4, 1959, p. 147.
36. Brev. indian 64164/1959; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 2335 *e*.
37. *Iwinsky, J., Garnota, T.* Przemysl Chem., **38**, 1959, p, 621.
38. *Landau, R.*, Ind. Eng. Chem., **53**, 1961, p. 34 *A*.
39. Petroleum. Ref., nov. 1961, p. 263.
40. Brev. amer. 2485342/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, 2022 *e*.
41. Brev. amer. 2489346/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 2022 *g*.
42. Brev. amer. 2489347/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 2022 *h*.
43. Brev. englez 633128/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p, 3025*e*.
44. Brev. amer. 2510803/1950; Chem. Abstr., **44**, 1950. p. 8022 *e*.
45. Brev. amer. 2605238/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 4013 *d*.
46. *Gulati, I. B. Bhattacharyya, S. K.* Chemistry and Industry, **1954**, p. 1425.
47. *Gulati, I. B., Bhattacharyya, S. K.* J. Sci. Ind. Res. **12B**, 1953, p. 450.
48. Brev. amer. 2491500/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 2561 *i*.
49. *Skimer, W. A., Tieszen, D.* Ind. Eng. Chem., **53**, 1961, p. 557.
50. *Moldavski, B. I., Kernos, I. D.* Kinetika i Kataliz, **1**. 1960, p. 267.
51. *Kitahara, M.* Kit. Kem. Hok., **34**, 1958, p. 283; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 5458 *g*.
52. Brev. amer. 2846450/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959. p. 2097 *d*.
53. Brev. franc. 1258987/1961; Referat. J. Him., **1962**, p. 17260.
54. Brev. amer. 2773838/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957. p. 7408 *l*.
55. Brev. amer. 2649477/1953; Chem. Abstr., **49**, 1955. p. 17841 *i*.
56. Brev. amer. 2691660/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 11694 *f*.
57. Brev. englez 677624/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953. p. 9352 *c*.
58. Brev. amer. 2605238/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 4013 *d*.
59. Brev. amer. 2260409; Chem. Abstr., **36**, 1942, p. 784.
60. Brev. amer. 2625519/1953; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 11226 *g*.
61. Brev. belgian 614363/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963. p. 452 *h*.
62. Brev. franc. 1291659/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963,p. 1356 *a*.
63. Brev. amer. 3005831/1961; Ref. J. Him., 1963, p. 457.
64. Petroleum Ref., **40**, nr. 11, 1961, p. 262.
65. *Bissot, T. C.*, Benson, *K. A.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **2**, nr. 1, 1963, p. 57.
66. *Leszczynsky, Z., Kurowski, S. Kubica, J.* Przemysl Chem., **40**, 1951, p, 157.
67. *Church, J. M., Bitha, P.* Ind. Ehg, Chem. Product Research and Development, 2, nr 1, 1963, p. 61.
68. Brev. italian 461821/1951; Chem, Abstr., **46**, 1952, p. 2842 *i*.
69. Brev. spaniol 193998/1951; Chem. Abstr, **46**, 1952, p. 10195 *f*.
70. *Hiller, S., Simanskaia, M. V., Ioffe, I. I.* Vopr. Ispolz. Pentoz. Sîr. Riga, **1955**, p. 263; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 13998 *h*.
71. *Costa Novella, E., Latre David, R., Lojano Sanchez, V.*, Anales real. Soc. españ (Madrid), **52B**, 1956, p. 63; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 13860 *g*.
72. *Slavinskaia, V. A., Gulevski, E. K., Simanskaia, M. V., Giller, S. A., Ioffe, I. I.* Kinetika i Kataliz, **3**, 1962, p. 276.
73. *Slavinskaia, V. A., Simanskaia, M. V., Hiller, S. A., Ioffe, I. I.* Kinetika i Kataliz, 2, 1961, p. 252.
74. Brev. amer. 2638481/1953; Chem. Abstr., 1954, p. 7254 *g*.
75. Brev. amer. 2215070/1940.
76. Brev. amer. 2762449/1953.
77. Brev. germ. 1015792/1955.
78. Brev. amer. 2140140/1938.
79. Brev. japonez 7460/1960; R.J.H., **1961**, 24 L. 72.
80. Brev. italian 564077/1957; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 14945 *g*.

Scanned with OKEN Scanner

81. Brev. amer. 2574644/1951; Chem. Abstr. **46**, 1952, p. 6153 *l*.
82. Brev. englez 727828/1955; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 12540 *g*.
83. Brev. amer. 2518312/1950; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 10733 *e*.
84. Brev. englez 645233/1950; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 2973 *h*.
85. Brev. amer. 2462444/1954.
86. Brev. amer. 2729599/1956.
87. Brev. englez 633814/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950 p. 7870 *g*.
88. Brev. amer. 2683110/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 90307.
89. Brev. germ. 896642/1953; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 4203 *i*.
90. Brev. amer. 2863880/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 13066 *b*.
91. Brev. amer. 2509873/1950; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 3875 *c*.
92. Brev. sov. 147587/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, 1354 *d*.
93. *Kubika, J., Rjbacki, L., Leszczynsti, Z., Pilc, A.* Przemysl Chem., **41**, 1962, p. 458.
94. Brev. amer. 2670355/1954.
95. Brev. amer. 2696489/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, 15953 *f*.
96. Brev. englez 869297/1957.
97. Brev. franc. 1201617/1960; Ref. J. Him., **1961**, 24. L. 73.
98. Brev. italian 539721/1956; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 13084 *h*.
99. Brev. amer. 2734854/1956; Chem. Abstr., **50** 1956, p. 13084 *h*.
100. Brev. franc. 988865/1951; Chem. Abstr., **50**. 1956, p. 7505 *h*.
101. * * * Corrosion, **8**, nr. 14—28, 1952; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 1419 *b*.
102. Brev. amer. 2624744/1953; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 11236 *b*.
103. *Klyne, G.* Analytical Chemistry of Polymers. New York, Interscience Publ., 1959, p. 305.
104. *Tschamler, H., Leutner, R.* Monatsh., **83**, 1952, p, 1502.
105. *Barb, W. G.* Trans. Faraday Soc., **49**, 1953, p. 143.
106. *Minezewski, J., Hojnacka, A.* Chem. Analit. (Varşovia), **4**, 1959, p. 89.
107. *Litvinenko, M. L., Aleksandrova, M. D., Napadailo, G. V.* J. Analit. Him., **16**, 1961, p. 226.
108. *Hahn, H., Ienkel, E. Z.* Analyt chem., **163**, 1958, p. 427.

3. ANHIDRIDA FTALICĂ

a. Generalităţi

Anhidrida ftalică are utilizări multiple. Ca monomer se foloseşte în reacţii de policondensare, formînd poliesteri cu compuşii hidroxilici: glicol, glicerină, fenol etc. Produşii rezultaţi, de obicei şi prin participarea altor substanţe reactive, sînt utilizaţi ca materiale peliculogene (alchidali), fenoplaste modificate sau ca meteriale plastice termorigide — poliesteri nesaturaţi.

O mare varietate de diesteri ai anhidridei ftalice se utilizează ca plastifianţi pentru policlorura de vinil şi alţi polimeri.

Tabela VII. 23

Utilizarea anhidridei ftalice, în mii t

Domeniul	1959	1965
Răşini alchidice	73,8	79,3
Plastifianţi	65,7	87,0
Poliesteri	13,2	36,7
Coloranţi	6,8	9,9
Diverse	8,1	9,0
Total	167,6	221,9

Multe produse ale industriei organice de sinteză: coloranţi, insecticide, produse farmaceutice, dizolvanţi derivă de la anhidridă ftalică. Se poate aprecia că din producţia de anhidridă ftalică, 55% se repartizează pentru alchidali, 4% pentru poliesteri nesaturaţi, 33% pentru plastifianţi, 4% pentru coloranţi şi 4% pentru alte întrebuinţări. Evoluţia repartiţiei utilizărilor anhidridei ftalice în S.U.A. este dată în tabela VII.23 [1].

Tabela VII. 24

Producţia de anhidridă ftalică, în mii t/an

Ţara producătoare	1960	1961	1962	1963	1964	1965
S.U.A.	168[1])	—	187	197	—	—
Anglia	34	—	45	60	—	—
Italia	—	47	52	57	67	—
Japonia	—	85	—	—	103	144
R.F.G.	62	65	—	—	—	—
Franţa	—	32	—	—	76	76

[1]) Date pentru 1959

Diversitatea utilizărilor sale a determinat existenţa a numeroşi producători şi a unei creşteri continue a producţiei. Capacităţile de producţie pentru unele ţări sînt indicate pentru perioada 1960—1965 în tabela VII.24 [2, 3, 4,5]. Dezvoltarea producţiei anuale se apreciază la 20%.

Baza de materii pentru producţia de anhidridă ftalică a constituit-o mult timp naftalina rezultată din industria cocsochimică; dintr-o tonă de huilă rezultă 1,5—2,5 kg naftalină. Producţia de naftalină obţinută pe această cale satisface într-o măsură din ce în ce mai mică necesarul de anhidridă ftalică. Ca şi în alte domenii, atenţia s-a îndreptat spre petrochimie, căutîndu-se o rezolvare pe două căi: folosirea *o*-xilenului în locul naftalinei sau obţinerea naftalinei din petrol prin reacţii de dezalchilare. În fig. VII. 27 sînt reprezentate tendinţele de dezvoltare a surselor de materii prime pentru anhidridă ftalică în perioada 1945—1965 în S.U.A. În anul 1965 sursele petrochimice au depăşit ca importanţă pe cele cocsochimice [6]. Au fost studiate şi alte materii prime ca metil-naftalinele şi fenantrenul; oxidarea parţială a acestora

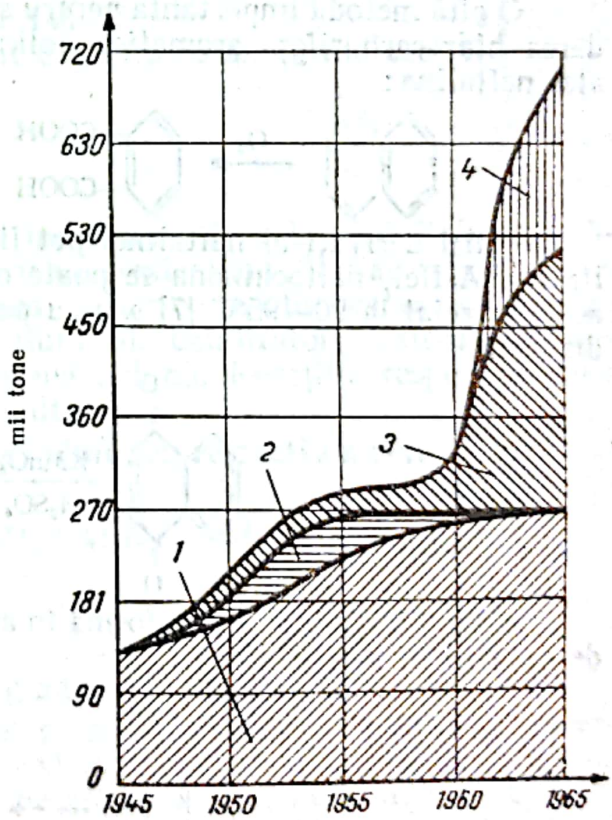


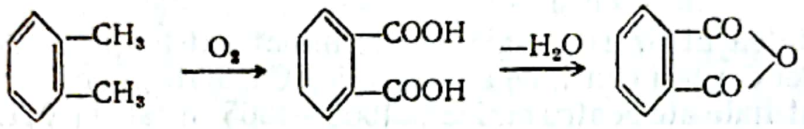
Fig. VII.27. Tendinţa în selecţionarea materiei prime pentru producerea anhidridei ftalice: *1* — naftalină din cărbune; *2* — alte surse; *3* — *o*-xilen din fracţiuni petroliere; *4* — naftalină din fracţiuni petroliere.

este însă însoţită de un efect termic mai mare decît în cazul naftalinei şi reglarea temperaturii reacţiei, dificilă chiar în cazul naftalinei, nu este satisfăcătoare.

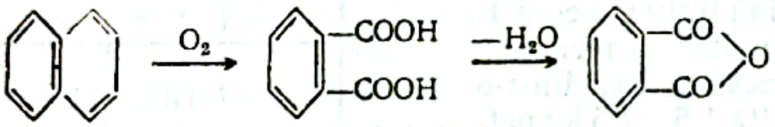
b. Posibilităţi de obţinere

Anhidrida ftalică este produsul principal al oxidării hidrocarburilor aromatice mononucleare conţinînd două catene în poziţia orto; în aceste oxidări se obţine de fapt acid ftalic care în condiţiile de reacţie se deshidratează la anhidridă ftalică.

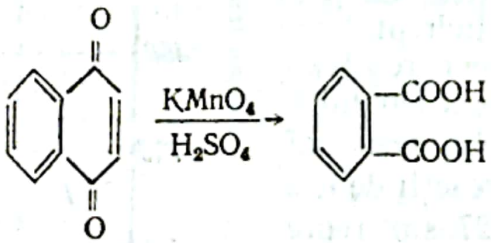
Astfel, oxidarea *o*-xilenului cu aer, fie în fază lichidă, fie în fază de vapori, constituie una dintre principalele metode pentru fabricarea anhidridei ftalice pe scară industrială:



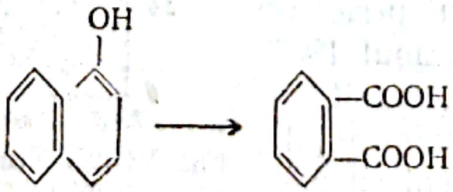
O altă metodă importantă pentru sinteza anhidridei ftalice constă în oxidarea hidrocarburilor aromatice polinucleare, cum sînt antracenul şi mai ales naftalina:



Mulţi derivaţi ai naftalinei pot fi de asemenea convertiţi în anhidridă ftalică. Astfel, naftochinona se poate oxida cu peroxid de hidrogen în acid acetic glacial la 90—95°C [7] sau cu permanganat de potasiu şi acid sulfuric diluat:



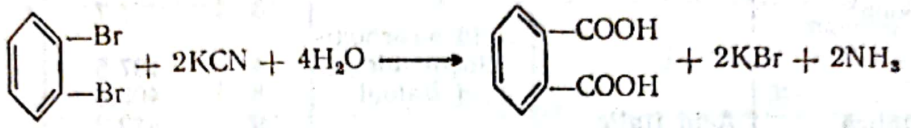
α-sau β-Naftolul se transformă în acid ftalic prin oxidare cu permanganat de potasiu în mediu alcalin [9]:



Se mai supun oxidării: acidul naftalin-carboxilic [8, 10], acizii α-sau β-naftalin-sulfonici [11], acidul 1-hidroxi-4-naftalin-sulfonic [12], naftilamine [13], 4-nitro-1-naftolul [14].

Multe substanţe, avînd scheletul carbonic al anhidridei ftalice, se pot oxida prin diferite metode. Astfel, acidul *o*-toluic se oxidează cu soluţii alcaline de permanganat [15] sau cu acid azotic [16], aldehida ftalică cu acid cromic [17], triclor-*o*-tolunitril cu acid clorhidric fumans etc.

Pentru sinteza anhidridei ftalice se mai pot utiliza metode care introduc grupele carboxil în nucleul benzenic, de exemplu din *o*-dibrom-benzen cu cianură de potasiu şi cianură de cupru în apă rezultă acid ftalic:



Se cunosc multe metode pentru deshidratarea acidului ftalic la anhidridă, ca de exemplu:

— încălzirea cu clorură de acetil;
— fierbere cu anhidridă acetică în prezenţa clorurii de zinc;
— încălzirea sării de calciu la 140°C;
— agitarea unei soluţii de ftalat de sodiu cu anhidridă acetică.

c. Tehnologie

După cum s-a arătat, producţia industrială de anhidridă ftalică se obţine exclusiv prin oxidarea naftalinei sau a *o*-xilenului. Naftalina şi *o*-xilenul pot fi oxidate la anhidridă ftalică printr-o reacţie catalitică în fază gazoasă, folosind straturi fixe sau fluide de catalizator; oxidarea *o*-xilenului poate avea loc şi în fază omogenă lichidă. Reacţiile respective au o asemănare pronunţată sub aspecte multiple.

Reacţiile principale de oxidare a naftalinei, respectiv a *o*-xilenului:

$$C_{10}H_8 + 4^1/_2O_2 \longrightarrow C_8H_4O_3 + 2CO_2 + 2H_2O; \qquad \Delta H = -450 \text{ kcal/mol}$$

$$C_8H_{10} + 2O_2 \longrightarrow C_8H_4O_3 + 3H_2O; \qquad \Delta H = -310 \text{ kcal/mol.}$$

sînt însoţite de reacţii secundare, cu grade de oxidare variate.

În tabelele VII.25 şi VII.26 sînt prezentate produsele rezultate, necesarul de oxigen şi căldura de reacţie la oxidarea naftalinei şi respectiv a *o*-xilenului [20]; căldura medie dezvoltată pe atom de oxigen este mai mare în cazul oxidării *o*-xilenului; primii produşi formaţi la oxidarea naftalinei sînt însoţiţi de o degajare de căldură mai mică decît media, în cazul oxidării *o*-xilenului situaţia fiind inversă.

Cinetica reacţiei de oxidare a hidrocarburilor aromatice pe catalizatori de vanadiu a fost amplu studiată.

Tabela VII. 25

Produsele, necesarul de oxigen şi căldura de ardere a naftalinei

Produse principale	Produse secundare	Produse potenţiale	Oxigen consumat, atom—g/mol	Căldura dezvoltată la 280° K. kcal/mol	Căldura dezvoltată/ atom-g de oxigen consumat[1])
1,2-Naftochinonă	1-Naftol		1	47,1	47,1
			3	126,1	42,0
1,4-Naftochinonă			3	131,7	43,9
		Acid *o*-carboxi-alocinamic	4	197,5	48,9
		Acid ftalonic	8	405,8	50,7
Anhidridă ftalică	Acid ftalic		9	449,2	49,9
			9	461,6	51,3
	Acid benzoic		9	461,3	51,3
2 mol Anhidridă maleică			12	494,7	41,2
	2 mol Acid acrilic		12	577,3	48,1
	2 mol Etilenă		12	589,3	49,1
Anhidridă maleică			18	898,6	49,9
	Acid acrilic, etilenă		18	905,0	50,3
			18	910,9	50,6
Bioxid de carbon apă			24	1232,5	51,3

[1]) Căldura medie dezvoltată pe atom · g oxigen este de 48,4

Tabela VII. 26

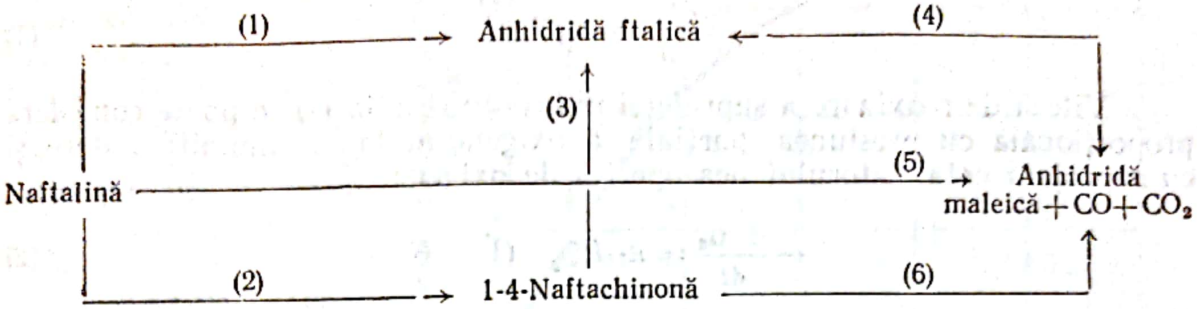
Produsele, necesarul de oxigen şi căldura de arderea a *o*-xilenului

Produse principale	Produse secundare	Produse potenţiale	Oxigen consumat, atom-g/mol	Căldura dezvoltată la 298° K kcal/mol	Căldura dezvoltată/ atom-g oxigen consumat
		Alcool *o*-tolu-benzilic	1	56,7	56,7
o-Tolualdehidă,			2	109,0	54,5
		Acid-*o*-toluic	3	162,8	54,3
		Acid *o*-hidroxi-metil-ben-zoic	4	204,4	51,1
Anhidridă ftalică		Ftalidă	4	207,7	51,9
			6	308,3	51,4
	Acid ftalic		6	320,8	53,5
	Acid benzoic		6	320,6	53,4
2 mol Anhidridă ma-leică			9	423,9	41,1
	2 mol Acid acrilic		9	436,6	48,5
	2 mol etilenă		9	448,2	49,8
Anhidridă maleică			15	757,8	50,5
	Acid acrilic		15	764,1	50,9
	Etilenă		15	770,1	51,3
Bioxid de carbon Apă			21	1091,7	52,0

[1]) Căldura medie dezvoltată pe atom · g oxigen este de 51,8.

Scanned with OKEN Scanner

Principalele reacţii care intervin în oxidarea naftalinei pot fi sistematizate în următoarea schemă [19]:



Studiile cinetice mai importante, avînd ca obiect, printre altele, determinarea ordinului reacţiei de oxidare, sînt sintetizate în tabela VII.27

Tabela VII. 27

Studii cinetice privind oxidarea naftalinei

Catalizatorul	Presiunea parţială mmHg		Ordinul reacţiei		Naftalină b[1])	Bibliografie
	Naftalină	O_2	Naftalină a[1])	Oxigen		
9% V_2O_5 21% K_2SO_4 70% SiO_2	0,4 8	300 400	1 0	1 1		[21]
V_2O_5 comercial	15—76	40—150	0	0,96	1(350°C)	[22]
$V_2O_5 \cdot K_2SO_4$	4,9–11,4	80—375	0,4	0,75	0,5(350—400°C)	[23]
V_2O_5 topit	1,5—2,3	160	—	—	1	[24]
10% V_2O_5 45% $K_2S_2O_7$ 45% SiO_2	7,6	160	—	—	0,5—1,0	[25]
V_2O_5, K_2SO_4 SiO_2	0—35	160	—	—	0,8—0,9	[26] [3])

[1]) a — bazat pe viteza iniţială
[2]) b — bazat pe variaţia conversiei cu timpul de contact
[3]) v. şi [27]

Rezultatele, care pot să pară în neconcordanţă, au fost explicate considerînd că la oxidarea naftalinei au loc două reacţii succesive:

$$\text{Naftalină} + \text{catalizator oxidat} \longrightarrow \text{produşi} + \text{catalizator redus} \qquad (I)$$

$$\text{Catalizator} + O_2 \text{ redus} \longrightarrow \text{Catalizator oxidat} \qquad (II)$$

Dacă, în concordanţă cu unele rezultate experimentale se acceptă că viteza reacţiei (I) este de ordinul 1 faţă de naftalină şi proporţională cu gradul de ocupare al suprafeţei de către oxigen, θ rezultă:

$$-\frac{dP_N}{dt} = k_I P_N \theta \qquad (1)$$

Viteza de reoxidare a suprafeţei reduse în reacţia (I) se poate considera proporţională cu presiunea parţială a oxigenului la o anumită putere şi cu suprafaţa catalizatorului neacoperită de oxigen:

$$-\frac{dP_{O_2}}{dt} = k_{II} P_{O_2}^n \quad (1 - \theta) \qquad (2)$$

Dacă β molecule de oxigen sînt necesare pentru oxidarea unei molecule de naftalină, atunci:

$$-\beta \frac{dP_N}{dt} = -\frac{dP_{O_2}}{dt} \qquad (3)$$

iar în regim staţionar:

$$\beta k_I P_N(\theta) = k_{II} P_{O_2}^n \quad (1 - \theta) \qquad (4)$$

eliminînd pe θ între ecuaţiile (4) şi (1) se obţine:

$$-\frac{dP_N}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1 P_N} + \frac{\alpha}{k_2 P_{O_2}}}, \qquad (5)$$

în care: $\frac{dP_N}{dt}$ este viteza reacţiei, mol/min · g catalizator;

k_1 — constanta vitezei reacţiei de dispariţie a hidrocarburii;
k_2 — constanta vitezei reacţiei de dispariţie a oxigenului;
P_N — presiunea parţială a hidrocarburii, în mm Hg;
P_{O_2} — presiunea parţială a oxigenului, în mm Hg;
α — raportul stoechiometric oxigen/hidrocarbură.

La P_{O_2} constant, ecuaţia (5) devine:

$$\frac{dP_N}{dt} = \frac{k_1 P_N}{1 + k_1 C P_N}, \qquad (6)$$

în care: $C = \frac{\beta}{k_{II} P_{O_2}}$.

Ecuaţia este valabilă atît pentru naftalină cît şi pentru *o*-xilen.

Din ecuaţia (6) rezultă că la valori mici ale lui P_N viteza trebuie să fie de ordinul 1, faţă de naftalină, pe cînd la valori mari ale lui P_N trebuie să tindă către zero, ceea ce corespunde cu datele din tabela II.27. La valori

constante ale lui P_N ecuaţia (5) indică o dependenţă a vitezei de P_{O_2} care tinde către zero pe măsură ce presiunea parţială a oxigenului creşte. Din datele din tabelă rezultă că $n = 1$. Influenţa celor doi reactanţi asupra vitezei de reacţie rezultă din fig. VII.28 şi VII.29.

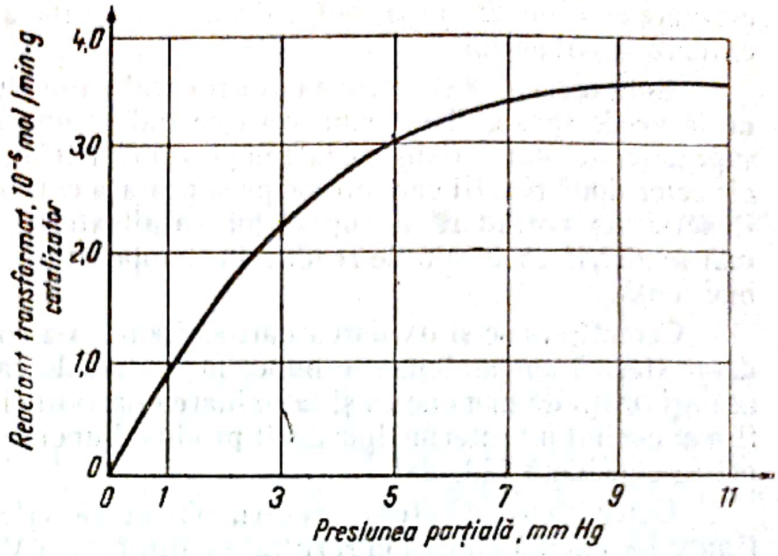


Fig. VII.28. Oxidarea naftalinei în funcţie de presiunea parţială a naftalinei la 237°C şi presiunea parţială a oxigenului 170 mmHg la o viteză de volum de 1 l · gaz/g catalizator.h.

În acest mod, reacţia poate fi privită ca un ciclu format din două etape:

— oxidarea hidrocarburii pe suprafaţa catalizatorului însoţită de reducerea suprafeţei acesteia;

— reoxidarea centrelor active ale suprafeţei catalizatorului.

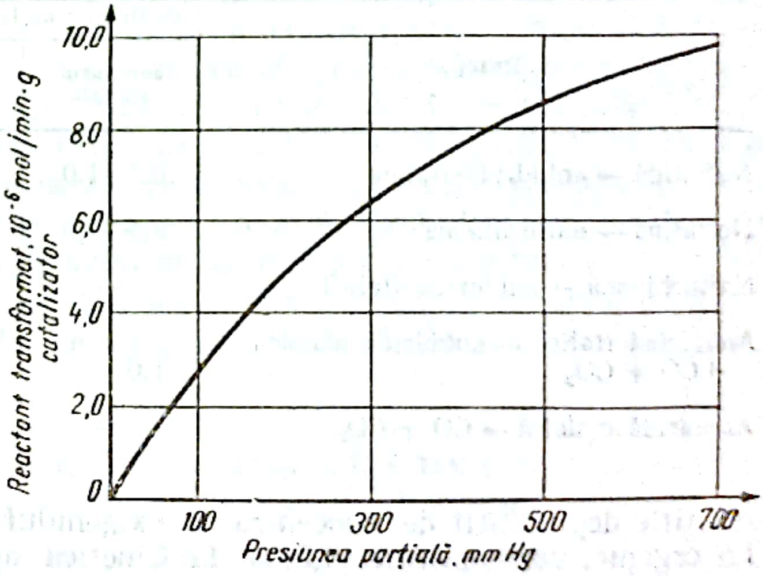


Fig. VII.29. Oxidarea naftalinei în funcţie de presiunea parţială a oxigenului la 337°C şi presiunea parţială a naftalinei 11 — 18 mmHg la o viteză de volum de 1 l · gaz/g catalizator.h.

La oxidarea naftalinei, cantitatea de naftochinonă formată, în raport cu cantitatea de naftalină oxidată, descreşte cu creşterea concentraţiei în oxigen. Randamentele cele mai mari în anhidridă ftalică se obţin la concentraţii mici ale naftalinei.

Viteza totală de reacţie, calculată conform formulei de mai înainte, în concordanţă cu datele din literatura de specialitate [22, 23] la 337°C şi P_N 10—16 mm Hg, duce la o valoare de $0{,}71 \cdot 10^{-4}$ mol/g catalizator. h. La concentraţii mici în naftalină, viteza reacţiei este de ordinul 1, în raport cu oxigenul: $P_N = k \cdot P_{O_2}$; produsele de reacţie au o influenţă relativ mică asupra vitezei. Energia de

activare este de 22 kcal/mol. Ecuaţia de viteză corespunde şi reacţiei de oxidare a xilenului.

S-a observat o variaţie a culorii catalizatorului cu creşterea temperaturii, de la verde spre galben-brun, ceea ce indică un grad mai mare de ocupare al suprafeţei de către oxigen, la temperaturi înalte. Între energiile de activare ale celor două reacţii care au loc pe suprafaţa catalizatorului există o diferenţă. Reacţia de reoxidare a suprafeţei catalizatorului determină într-o măsură mai mare viteza totală de reacţie la temperaturi mai joase, ca fiind etapa mai lentă.

Cercetîndu-se şi oxidarea naftochinonei s-a constatat că se formează anhidridă ftalică cu randamente bune, iar oxizii de carbon şi apa formată sînt de acelaşi ordin de mărime ca şi la oxidarea naftalinei. Rezultă că naftochinona ar fi mai curînd un intermediar decît produsul unei reacţii secundare aşa cum uneori se consideră [22, 28].

Determinări efectuate pentru obţinerea vitezelor celorlalte reacţii conţinute în schemă au dus la rezultatele din tabela VII. 28 [19]. În general, toate

Tabela VII. 28

Principalele reacţii care au loc la oxidarea naftalinei

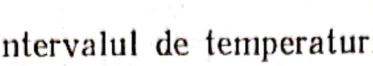
Reacţia	Ordinul reacţiei faţă de: compusul organic	Ordinul reacţiei faţă de: oxigen	Energia de activare kcal/mol
Naftalină → anhidridă ftalică	0,5—1,0	0,7—1,0	26—30 14
Naftalină → naftochinonă	0,5—1,0	0,7—1,0	26—30 14
Naftochinonă → anhidridă ftalică	—	—	29 12—14
Anhidridă ftalică → anhidridă maleică + CO + CO_2	1,0	0,5—0,8	29 26
Anhidridă maleică → CO + CO_2	—	—	10,5

reacţiile depind atît de concentraţia oxigenului cît şi de cea a reactantului organic, variind între 0,5 şi 1. Cinetica aparentă depinde de presiunea parţială a reactanţilor şi în consecinţă variază cu presiunea totală a sistemului.

Studii efectuate asupra nivelului de oxidare al catalizatorului [29, 30] (granule de 7 mm) în timpul oxidării naftalinei au arătat existenţa unor oxizi inferiori la periferie, pe cînd în interiorul granulei, vanadiul se află ca pentoxid; rezultă că difuziunea naftalinei în porii catalizatorului nu este suficient de rapidă pentru a produce o reducere uniformă a granulei. Acelaşi fenomen a fost observat şi în cazul oxidării *o*-xilenului.

Scanned with OKEN Scanner

Stabilitatea diferitelor sisteme oxigen-oxizi de vanadiu a fost examinată termodinamic [31] şi a reieşit că în reacţia:



$$3V_2O_5 \rightleftarrows 3V_2O_{4,31} + O_2$$

V_2O_5 este faza stabilă în intervalul de temperaturi care prezintă interes din punct de vedere industrial.

Reacţia:

$$\text{Hidrocarbură} + V_2O_5 \longrightarrow V_2O_{4,31} + \text{produşi oxidaţi} + CO_2 + H_2O$$

are o valoare mare şi negativă a energiei libere standard în domeniul normal de lucru. Oxidarea pe suprafaţa catalizatorului este posibilă datorită mobilităţii atomului de oxigen în reţeaua cristalină şi poate implica două regiuni: 3–4 straturi adiacente suprafeţei sau întreaga masă a oxidului; în ambele cazuri intervin „defecte" de anioni, constatate la suprafaţă în jurul a 180°C, iar în masă la peste 350°C. Schimbul izotopic al ^{18}O cu V_2O_5 aflat în masa catalizatorului are energii de activare de 39—53 kcal, în funcţie de gradul de pretratare al oxidului. Este probabil că molecula organică adsorbită, este alimentată la suprafaţa catalizatorului, cu oxigen provenit prin difuziunea ionilor de oxigen dinspre masa catalizatorului spre suprafaţă, proces care are o energie de activare de acelaşi ordin cu al reacţiilor de oxidare. Viteza de adsorbţie a oxigenului este mai mare pe V_2O_4 decît pe V_2O_5, pe care de altfel are loc şi disocierea generatoare de ioni. Etapa determinantă de viteză este probabil difuziunea ionilor de oxigen prin straturile superficiale ale oxidului şi nu adsorbţia oxigenului pe suprafaţa catalizatorului.

Studii cinetice efectuate într-un sistem continuu, pe un catalizator format dintr-un singur cristal de V_2O_5 [32], au dus la următoarele ecuaţii de viteză:

formarea anhidridei ftalice $r_{AF} = k_{AF} \cdot C_{Naft}$; $\Delta E_{act} = 37{,}4$ kcal/mol

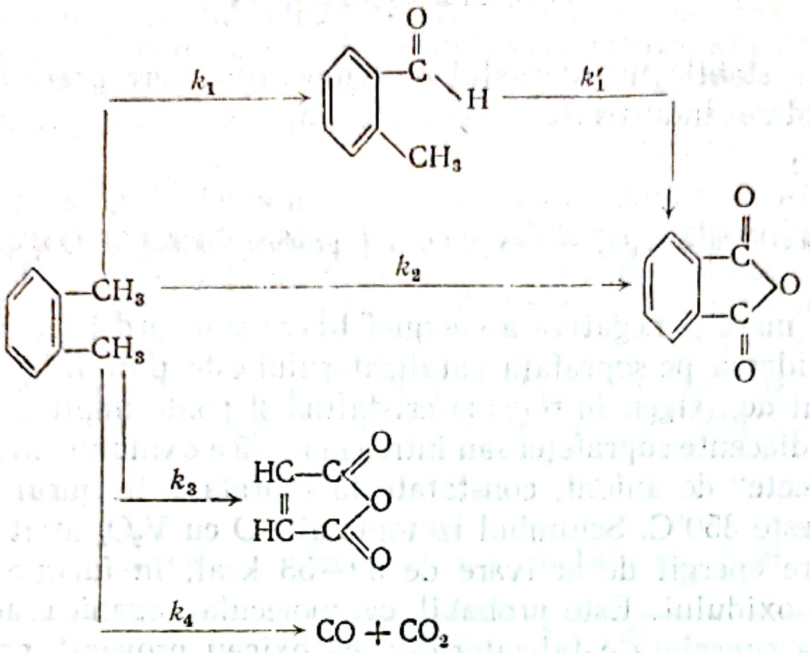
formarea anhidridei maleice $r_{AM} = k_{AM} \cdot C_{Naft}$; $\Delta E_{act} = 31{,}6$ kcal/mol

formarea naftochinonei $r_{Naftch} = k_{Naftch} \cdot C_{Naft}$; $\Delta E_{act} = 32{,}7$ kcal/mol

formarea CO_2 $r_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot C_{Naft}$; $\Delta E_{act} = 37{,}2$ kcal/mol

Cineticile oxidării naftalinei pe catalizatori micşti de vanadiu şi pe catalizatori puri de vanadiu sînt diferite. Adăugarea de sulfat de potasiu la V_2O_5 modifică capacităţile de adsorbţie pentru naftalină şi oxigen. Viteza de schimb a oxigenului izotopic creşte cu adăugarea de sulfat de potasiu [33], iar energia de activare a reacţiei de schimb descreşte.

1) Oxidarea *o*-xilenului. În cazul oxidării *o*-xilenului s-a stabilit următoarea succesiune de reacţii [19], folosindu-se un catalizator de V_2O_5 pe carbură de siliciu:



S-a constatat că reacţiile k_1 şi k_1' sînt de ordinul 1 în raport cu *o*-xilenul, respectiv aldehida toluică, în timp ce reacţiile k_2, k_3 şi k_4 sînt de ordinul zero. Vitezele tuturor reacţiilor sînt proporţionale cu rădăcina pătrată a concentraţiei oxigenului. Rezultatele cinetice au dus la concluzia că diferitele reacţii de oxidare care duc la anhidridă ftalică, anhidridă maleică, oxizi de carbon se desfăşoară independent pe suprafaţa catalizatorului.

Măsurători electrice efectuate pe catalizatori de vanadiu sub formă de praf, filme de 220 pînă la 1 600 Å grosime sau granule policristaline, la diferite presiuni parţiale ale oxigenului, au căutat să identifice defecte ale solidului. S-a constatat că, la presiuni parţiale normale ale oxigenului, solidul conţine mai puţini atomi de oxigen decît cei indicaţi de stoechiometrie, rezultînd „goluri" de oxigen în reţeaua cristalină. Aceasta formează nivele donoare de electroni de circa 0,42 eV sub banda de conducţie, V_2O_5 fiind un semiconductor de tip *n*. La temperatura de reacţie, conductivitatea şi puterea termoelectrică cresc repede, nivelul Fermi al electronilor în oxid scăzînd la 0,72 eV sub banda de conducţie. Variaţia observată indică participarea întregului solid la reacţie şi nu numai a suprafeţei exterioare. Se consideră că *o*-xilenul oxidat la suprafaţă provoacă o regiune deficitară în oxigen, conţinînd „goluri". La temperatura de reacţie, mobilitatea acestora în solid este mare, migrînd prin masa solidului. Chemosorbţia anihilează defectul şi regenerează pentoxidul.

Catalizatori. Un număr de catalizatori utilizaţi în oxidarea naftalinei, în producţia industrială sau pentru scopuri de cercetare sînt indicaţi în tabela VII.29 [29], în care se dau şi condiţiile de lucru, cum şi unele rezultate.

Tabela VII. 29

Catalizatori folosiţi la oxidarea naftalinei

Catalizatorul	Temperatura °C	Concentraţia iniţială în naftalină %	Timpul de contact s	Observaţii
		Naftalină la anhidridă ftalică		
40—70% SiO_2 20—50% $K_2S_2O_7$ 3—25% V_2O_5	350—400	0,5—2,0	3—20	Catalizator în strat fluid
0,5—5% Ag_2O $SnCl_2 + V_2O_5$	—	—	—	Randament în anhidridă ftalică 97 kg/100 kg naftalină
$V_2O_5 + MoO_3 + P_2O_5$	—	—	—	Prezenţa a 2—20% P_2O_5 descreşte în soluţia reacţiei
$SnO_2 + V_2O_5$	290	—	0,3	Randament 90% greut. anhidridă ftalică; conversia la naftalină 59%. Raport aer: naftalină de trei ori cel teoretic
9% V_2O_5, 5% fibre azbest 86% Caolin	325—400	—	—	Randament optim 40% greut.
V_2O_5	—	—	—	Randament în anhidridă ftalică 85% greut.
V_2O_5 microsfere	—	—	—	Strat fluid de microsfere. Randament în anhidridă ftalică 84—87% greut.
V_2O_5 topit	565	0,8	—	Randament în anhidridă ftalică 87% greut. Randament în anhidridă maleică 10% greut. Circulaţie de granule de catalizator împreună cu reactantul.
$V_2O_5 + SnO_2$	540—550	1	0,25	Randament 79—82% greut.
V_2O_5 aproximativ 20% pe SiO_2 strat fluid	400—550	—	0,05—0,5	Randament în anhidridă ftalică 50—80% greut. Vaporii de apă măresc randamentul
V_2O_5 topit	500	0,2—1,2	0,5	Conversie la anhidridă ftalică, max. 75—80% greut.
Acid fosfomolibdic	470—500	0,2—1,2	0,5	Conversia la anhidridă ftalică max. 70—80% greut.
Fosfovanadowolframat de amoniu	430—470	0,2—1,2	0,5	Conversia la anhidridă ftalică max. 80% greut.
Catalizator conţinînd $TiO(VO_3)_2$	—	—	—	Randament în anhidridă ftalică 85—90% greut. Raport între V şi Ti 1,5 şi 3,0

Tabela VII. 29 (continuare)

Catalizatorul	Temperatura °C	Concentraţia iniţială în naftalină %	Timpul de contact s	Observaţii
		Naftalină la naftochinonă		
12,5% V_2O_5–25% K_2SO_4	—	—	—	Randament în naftochinonă 15% greut.
V_2O_5+unul din oxizii:				Randament în naftochinonă 19—34% greut.
Al_2O_3, ZrO_2 sau ThO_2 pe SiO_2	290—330	1—2	8—13	Randament în anhidridă ftalică 45—60% greut. Naftalină netransformată 20—45% greut.
V_2O_5, $K_2S_2O_7$	275—380	1—4	5	Randament în naftochinonă 35% greut.
Ag_2 pe SiO_2	—	—	—	Regenerarea continuă a catalizatorului

Catalizatorii folosiţi industrial pentru obţinerea anhidridei ftalice au drept componentă activă pentoxidul de vanadiu. Acesta poate fi folosit ca atare, eventual depus pe un material perfect inert, de exemplu aluminiu, dar cu bună conductivitate termică sau depus pe un suport activ. Este necesar ca suportul să aibă o porozitate mică, în caz contrar fiind favorizate reacţiile de oxidare totală. Suportul frecvent folosit industrial este gelul de silice cu adaos de sulfat de potasiu; catalizatorul conţine 10% pentoxid de vanadiu şi 20—30% sulfat de potasiu.

S-a constatat că în condiţii normale de operare, catalizatorul este format din V_2O_5, V_2O_4 şi în faza intermediară $V_2O_{4,34}$ [34]; în condiţii de reducere mai severe, poate să apară şi V_2O_3. Dintre diferitele structuri propuse pentru V_2O_5 [35—37] cea mai simplă cuprinde o reţea tetraedrică de VO_4, care în unele noduri posedă maximum un atom de oxigen disponibil pentru oxidare, la un atom de vanadiu. Pentru sistemul V_2O_5—$V_2O_{4,34}$ aria suprafeţei exterioare a reţelei cristaline care revine unui atom de oxigen este de 12,21 Å². Deoarece suprafaţa medie a unei molecule adsorbite este de circa 33 Å², urmează că prin reacţia naftalinei sau a *o*-xilenului cu oxigenul unui centru activ al catalizatorului se poate forma naftachinonă sau *o*-tolualdehidă, dar nu produşi de oxidare mai avansată.

În industrie se folosesc trei tipuri de catalizatori: topituri de pentoxid de vanadiu, pentoxid de vanadiu dispersat pe o suprafaţă activă şi pentoxid de vanadiu cu adaosuri de promotori.

Catalizatorii topiţi se obţin prin încălzirea treptată a masei de metavanadat de amoniu şi a unui suport inert: granule de aluminiu sau carbură de siliciu. În loc de vanadat de amoniu se poate utiliza şi oxalat de vanadil.

Catalizatorii dispersaţi au ca suprafaţă activă gelul de silice sau kiselgurul.

Suportul se prepară prin tratarea unei soluţii de silicat de potasiu, obţinută prin topirea la 950°C a bioxidului de siliciu cu hidroxid de potasiu în raport molar 3,8—4 : 1, cu o soluţie de NH_3 25% şi cu H_2SO_4 16°Bé pînă la un *p*H 7; după precipitare, gelul de silice se macină umed şi suspensia se aduce la *p*H 8,5 cu NH_3 25%; se usucă la 120°C. Sulfatul de vanadiu se obţine prin dizolvarea pentoxidului de vanadiu într-o soluţie de acid sulfuric şi tratarea acesteia, la 70°C, cu bioxid de sulf, pînă la dizolvarea întregii cantităţi de pentoxid de vanadiu. Suportul se îmbibă cu soluţia de sulfat de vanadiu şi se presează în granule [38.]

În scopul dirijării obţinerii produsului principal, sînt descrişi diferiţi promotori sau inhibitori ai reacţiei de oxidare, dar rezultatele se pare că nu întrec cele atinse de catalizatorii amintiţi.

Promotorii [39] se folosesc sub formă de oxizi metalici sau sub formă de vanadaţi. În cazul oxizilor metalici se adaugă unei soluţii de acid oxalic-metavanadat de amoniu, după caz, molibdat de amoniu, azotat de cobalt, uraniu sau ceriu etc.; oxalaţii micşti formaţi se descompun într-un curent de aer la 400—440°C. În cazul vanadaţilor, aceştia se precipită dintr-o soluţie de metavanadat de amoniu cu clorură de staniu, azotat de argint, sulfat de cupru etc.

Catalizatorii obţinuţi din pentoxid de vanadiu topit produc 100—104 kg anhidridă ftalică din 100 kg naftalină, faţă de 80—85 kg cît se obţin cu catalizatorul lipsit de potasiu; acesta însă are o încărcare mai mică, 35,3 kg naftalină /l. h, faţă de 270—290 kg naftalină/l.h cît acceptă catalizatorul fără potasiu.

Productivitatea catalizatorilor de pentoxid de vanadiu topit este de 40—42 g anhidridă ftalică/l·catalizator·h, faţă de catalizatorii cu potasiu care dau 240—250 kg/l·h, dar la un randament mai mic.

Catalizatorul îşi menţine o activitate bună timp îndelungat, atingînd şi zece ani de funcţionare.

Materia primă. Cînd se folosesc alte materii prime decît naftalină rafinată şi *o*-xilen se obţin randamente mai mici. În tabela VII.30 [40] se dau rezultatele obţinute cu cîteva materii prime conţinînd naftalină şi derivaţi ai naftalinei.

Oxidarea unor amestecuri de naftalină şi metil-naftalină sau naftalină şi *o*-xilen a arătat că randamentul în anhidridă ftalică este atît într-un caz cît şi în celălalt o funcţie liniară de compoziţie (fig. VII.30 şi VII.31)[19].

Tabela VII.30

Oxidarea unor fracţiuni petroliere

Compoziţia folosită % greut.	Fracţiunile					Naftalină rafinată
	1	2	3	4	5	
Cu temperatura de fierbere sub cea a naftalinei	5,9	3,1	3,6	3,1	1,2	—
Naftalină	47,6	49,0	62,4	65,7	74,4	98,8
α-Metil-naftalină	5,6	7,5	3,2	2,8	2,3	—
β-Metil-naftalină	6,4	11,6	5,0	5,2	4,8	—
Cu temperatura de fierbere:						
218—245°C	9,7	18,2	17,6	10,6	9,1	3,3
245°C	26,8	10,6	9,2	12,6	8,2	—
Naftalină convertită, în %, în:						
— 1,4-naftochinonă	0,7	1,9	0,5	1,4	0,5	1,4
— anhidridă ftalică	45,6	53,2	63,0	67,8	71,2	74,4
— anhidridă maleică	4,4	4,2	3,4	4,1	2,7	1,7
— $CO + CO_2$	24,1	21,0	21,8	11,2	14,5	9,0
Anhidridă ftalică pe fracţiune de petrol, g/100 g	49,0	57,0	67,6	73,0	76,5	85,8
Productivitatea, g/l · h	30	32	—	44	44,5	49,0

La oxidarea simultană a amestecurilor de naftalină sau *o*-xilen cu alte hidrocarburi (α-metil-naftalină, decalină, pseudocumen) cu aer (în raport de 35 : 1 şi încărcare 47 g/l catalizator · h), randamentul real este superior celui al hidrocarburilor individuale. S-au folosit catalizatori de vanadat de potasiu la 380°C şi de pentoxid de vanadiu la 480°C. Se obţin pentru amestecuri naftalină — α-metil-naftalină (20—80% naftalină) randamente de 63,0—94,1% (calculat pentru aditivitate simplă 52,2 — 86,7%), naftalină-decalină (20—80% naftalină) 62,1 — 93,6% (calculat 51,8 — 86,7%), *o*-xilen-pseudocumen (20—80% *o*-xilen) 89,5—56,5 (calculat 53,4%) [41].

Naftalina folosită pentru obţinerea anhidridei ftalice trebuie să aibă o temperatură de solidificare de 78—79° şi un conţinut în sulf de sub 0,3—0,5%. Naftalina provenită din fracţiuni petroliere, prin dezalchilare, are următoarele caracteristici [42]:

temperatura de solidificare, °C	79,9—80,1
cifra de brom	10
inden, % greut.	0,01
metil-naftalină, % greut.	0,3
sulf, p.p.m.	10

o-Xilenul trebuie să aibă un conţinut de minimum 95%, cu mai puţin de 1% nearomate.

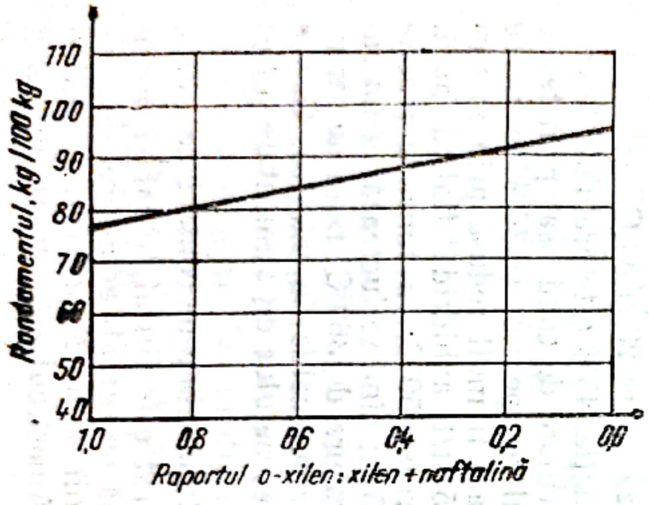


Fig. VII.30. Variaţia randamentului în anhidridă ftalică la oxidarea unor amestecuri de naftalină şi metil-naftalină, la 400 — 500°C.

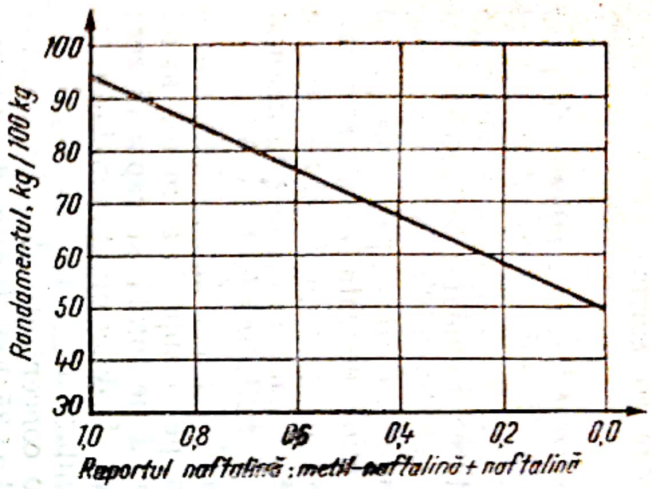


Fig. VII.31. Variaţia randamentului în anhidridă ftalică la oxidarea unor amestecuri de o-xilen şi naftalină, la 400 — 500°C.

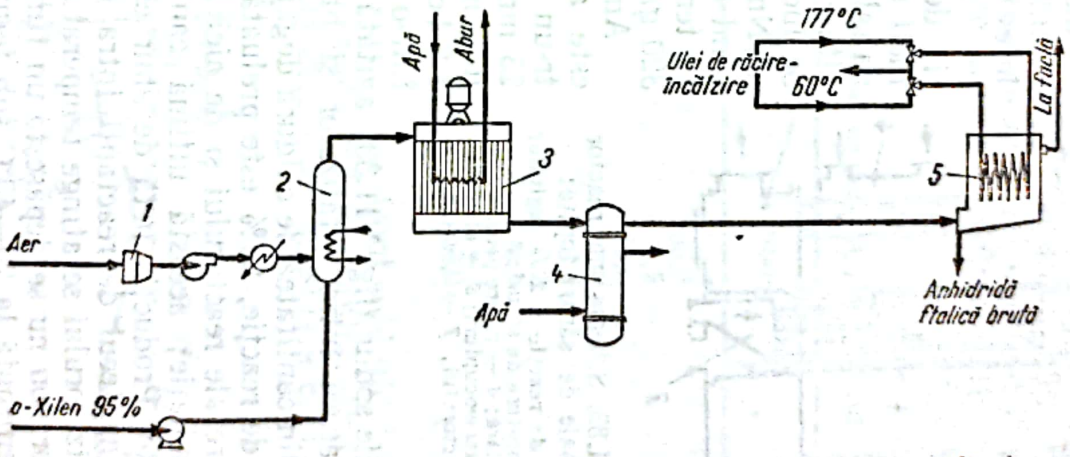


Fig. VII.32. Schema instalaţiei de oxidare a naftalinei în strat fix la temperatură joasă:

1 — filtru; 2 — evaporator; 3 — reactor; 4 — răcitor; 5 — condensator.

Scanned with OKEN Scanner

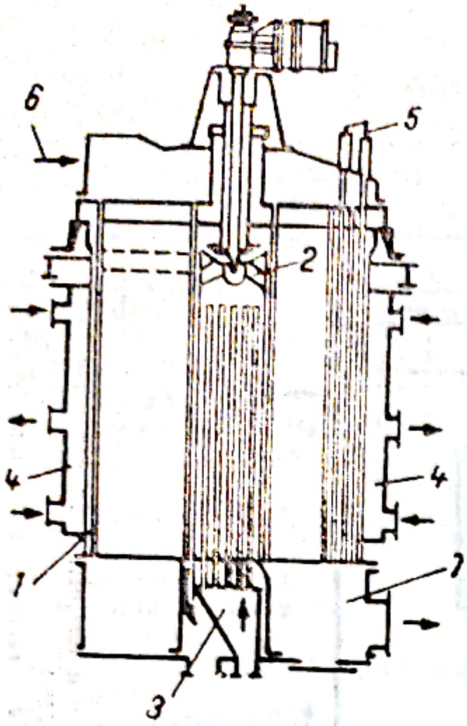


Fig. VII.33. Schema unui reactor cu baie de săruri topite:
1 — tub de reacţie; *2* — agitator pentru topitura de săruri; *3* — răcire intermediară; *4* — răcire pentru manta; *5* — termocupluri; *6* — alimentarea reactorului; *7* — evacuare.

Reacţia în strat fix, la temperatură joasă (fig. VII.32) [43]. Naftalina se mărunţeşte şi se topeşte; topitura de naftalină se filtrează pentru îndepărtarea impurităţilor mecanice şi se alimentează la 140—150°C în evaporator. Aerul este de asemenea filtrat, pentru ca praful fin să nu se depună pe catalizator, măsurat, preîncălzit cu gazele de reacţie la 120—160°C în schimbătoare de căldură tubulare şi alimentat la evaporatorul de naftalină [44].

Evaporatorul permite distribuirea topiturii de naftalină pe o suprafaţă mare, astfel încît evaporarea să fie totală şi raportul aer: naftalină să poată fi determinat numai din debitele de alimentare ale celor doi reactanţi. Se lucrează la o concentraţie de 37 g naftalină/Nm³ aer (1 kg: 35 kg), limita de explozie fiind destul de apropiată: 50 g naftalină/m³ aer, la temperatura de reacţie (45 g/m³ pînă la 320 g/m³, la 760 mm Hg şi 20°C).

Amestecul aer-naftalină la 100 — 140°C este alimentat la reactor, care este format dintr-un fascicul tubular de 3 000 — 6 000 ţevi de 25 mm diametru, conţinînd catalizatorul pe o lungime de 2 500 mm; în fiecare tub se află 1,2 l catalizator. Fasciculul de ţevi este imersat într-o baie de săruri topite, azotat de potasiu-azotit de sodiu (fig. VII.33) agitată mecanic cu 150 rot/min. Diferenţa de temperatură între catalizator şi baie variază între 20 şi 30°C.

Din cantitatea de căldură degajată de reacţie, 45% este preluată de produsele de reacţie, 25% este preluată prin circulare de condensat prin ţevile de răcire ale reactorului şi de aici la cazanul recuperator şi 30% se pierde prin radiaţie; această ultimă cantitate poate fi mult redusă prin măsuri adecvate. Producţia netă de abur este de 1,5 t/t anhidridă ftalică pură.

Amestecul de reactanţi intră în reactor la 150°C, în zona de reacţie a catalizatorului se atinge temperatura de 385°C; cînd se lucrează cu un catalizator nou nu se depăşeşte un timp temperatura de 360°C. Baia de săruri este menţinută la 20—40°C sub temperatura zonei calde de cataliză. Gazele de reacţie cedează căldura, într-un schimbător, aerului de alimentare şi trec în sistemul de condensare.

Viteza de volum este de 1 000 m³/m³·h la un timp de contact de 1,33 s.

În cazul oxidării *o*-xilenului, aerul aspirat este filtrat, uscat şi preîncălzit la 150°C. *o*-Xilenul este injectat, după (eventual) adăugare de moderator, de exemplu bioxid de sulf, în curentul de aer: concentraţia *o*-xilenului în aer se stabileşte la 40—64 g/Nm³. Amestecul de *o*-xilen cu aerul

este perfectat în dispozitive tip Venturi şi cu temperatura corectată la 150°C se introduce în reactor.

Temperatura de lucru este de 349—420°C. Pentru a evita oscilaţii mari de temperatură, se introduc în curentul de reactanţi, cantităţi mici de bioxid de sulf [45]. La o temperatură fixată de lucru abaterile sînt de ±5°C.

Gazele de reacţie conţin circa 50% greut. anhidridă ftalică, 3,2% greut. anhidridă maleică, restul fiind format din acid benzoic, şi *o*-toluilaldehidă în cantităţi foarte mici.

Catalizatorii folosiţi sînt aceeaşi ca şi în cazul naftalinei [46].

Timpul de contact este de 0,15 s, iar randamentul de 50—68%.

Distribuţia produselor de reacţie este dată în tabela VII.31.

Tabela VII.31

Distribuţia în produse de oxidare ale concentratului de *o*-xilen, în % greut.

Produsele	Cantitatea
Anhidridă ftalică	60,2
Anhidridă maleică	7,5
Bioxid de carbon	19,0
Oxid de carbon	7,5
Aldehide aromatice	3,4
Acid benzoic şi toluic	0,2
Ftalidă	0,2
Hidrocarburi	2,0
Acroleină şi α-metil-acroleină	0,04

La efectuarea reacţiei în strat fix se formează un front cald (fig. VII.34) a cărui temperatură este esenţială pentru viaţa catalizatorului. Depăşirea temperaturii admise în frontul cald duce la degradarea masivă a catalizatorului, care îşi pierde brusc activitatea şi trebuie înlocuit.

* * *

Dacă se folosesc alte materii prime decît naftalina sau *o*-xilen condiţiile de lucru se modifică, temperatura frontului de reacţie devenind mai mare. În tabela VII.32 se arată, în comparaţie cu naftalina, condiţiile de lucru la oxidarea unor materii prime cu conţinut mic în naftalină, cu catalizator pentoxid de vanadiu pe gel de silice şi temperatura băii 380—420°C.

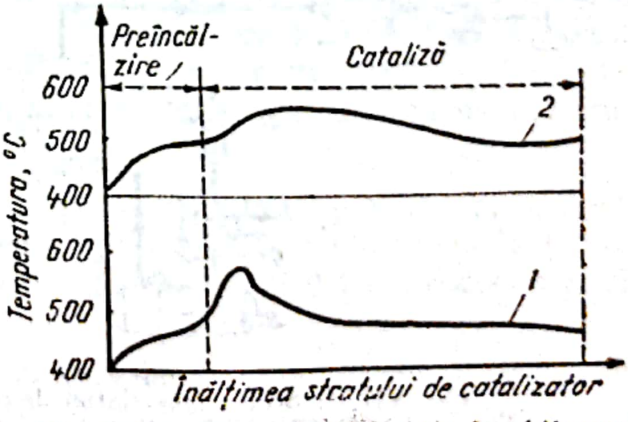


Fig. VII.34. Frontul de reacţie la obţinerea anhidridei ftalice:
1 — catalizator proaspăt; *2* — catalizator vechi.

Tabela VII.32

Oxidarea unor fracţiuni cu conţinut mic în naftalină

Parametrul	Materia primă		Ulei de naftalină spălat cu 54,9% naftalen	
	Naftalină	Ulei de naftalină cu 48,8% naftalen	A	B
Viteza de volum referitoare la hidrocarbură, l/l · h	22	33,3	16,7	66,7
Viteza de volum referitoare la aer l/l · h în condiţii normale	850	1 365	667	1 600
Temperatura frontului de reacţie °C	395	405	421	405
Conversia, % mol, la:				
1,4-naftochinonă	11,2	12,9	4,1	11,2
anhidridă ftalică	79,7	42,5	55,6	54,5
bioxid de carbon	3,7	—	29,8	22,1

Reacţia în strat fix, la temperatură înaltă. Procedeul se foloseşte în cazurile în care se dispune de o naftalină cu grad mic de puritate. Se lucrează la 420—550°C şi se obţin randamente de 60—74%; se formează şi 6—10% anhidridă maleică.

Catalizatorul utilizat este format din 7—8% pentoxid de vanadiu topit, depus pe un suport inert [47].

O parte din aerul alimentat este încălzit la 120—140°C şi saturat cu naftalină; amestecul aer-naftalină format este diluat cu restul de aer pînă la o concentraţie în naftalină de 40—50 g/Nm³ aer şi fără preîncălzire se introduce în reactor (fig. VII. 35).

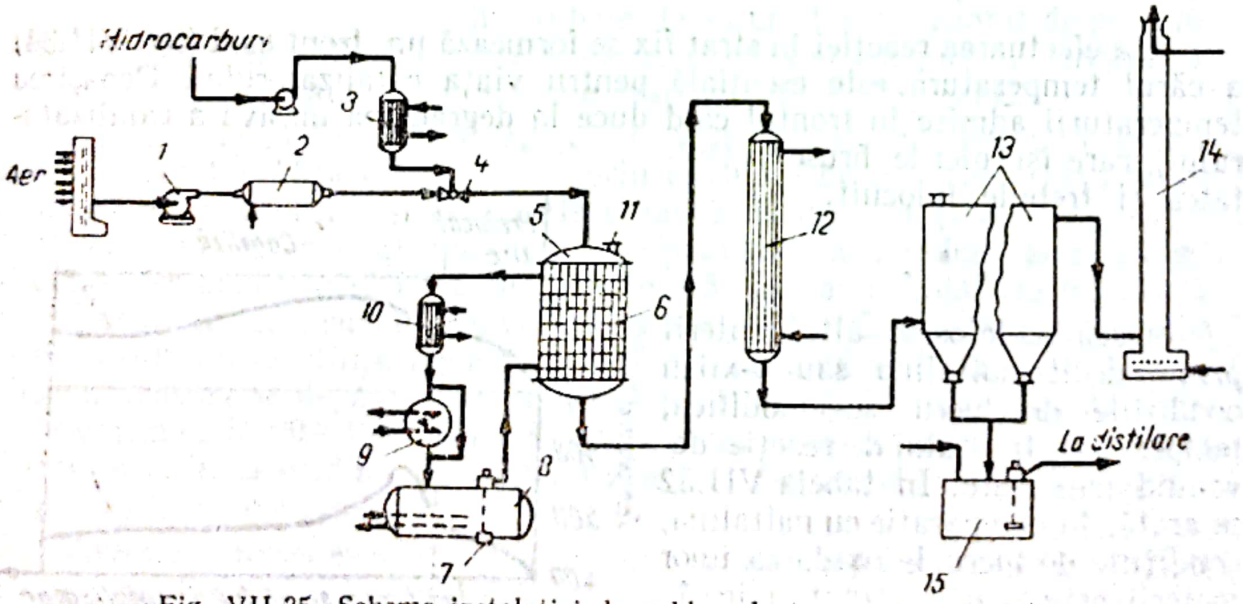


Fig. VII.35. Schema instalaţiei de oxidare la temperaturi înalte:
1 — ventilator; *2* — preîncălzitor; *3* — evaporator; *4* — duză de amestecare; *5* — reactor; *6* — limitatoare de circulaţie a agentului termic; *7* — pompă imersată pentru săruri topite; *8* — vas de depozitare a sărurilor topite; *9* — generator de abur; *10* — preîncălzitor de săruri; *11* — disc de explozie; *12* — schimbător de căldură; *13* — camere de sublimare; *14* — coş de evacuare; *15* — recipient pentru anhidridă ftalică brută.

Reactorul (fig. VII. 36), în general de dimensiuni mai mici decît în procedeul anterior, este răcit cu mercur la fierbere. La temperatura de lucru, mercurul trebuie menţinut sub o presiune de 2—8 at. Ţevile reactorului au o secţiune pătrată cu latura de 18 mm, care permit un maxim de suprafaţă de transfer, pentru un minim de distanţă între ţevi (3 mm). În felul acesta, cantitatea de mercur încărcată, care reprezintă o greutate de 3 000 kg, este redusă la minimum necesar. Căldura preluată de mercur, circa 66% din cea de reacţie, este cedată unor condensatoare de reflux. Presiunea sistemului de răcire se obţine prin comprimarea unui gaz inert.

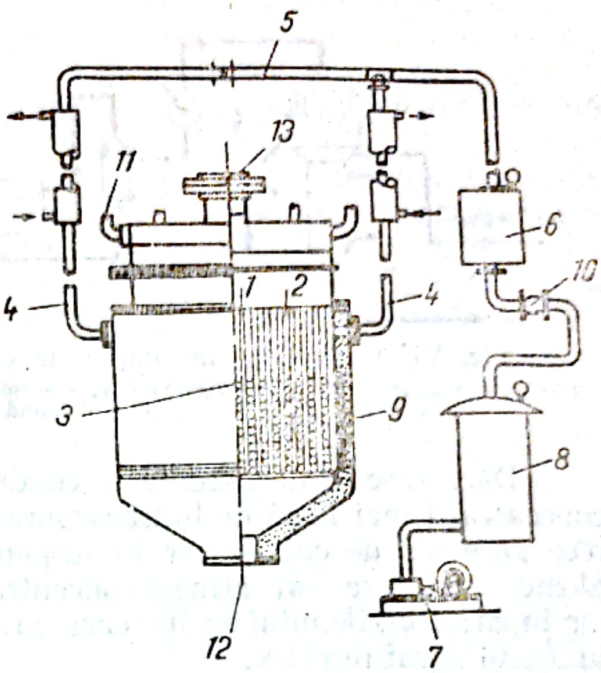


Fig. VII.36. Schema unui reactor cu baie de mercur:

1 — ţevi de reacţie; *2* — distanţiere; *3* — nivelul mercurului; *4* — condensatoare de reflux; *5* — conductă inelară; *6* — vas pentru echilibrarea presiunii; *7* — compresor; *8* — rezervor sub presiune; *9* — încălzire electrică; *10* — ventil de reglare; *11*—conductă de alimentare; *12* — ştuţ pentru evacuare; *13* — disc de explozie.

Viteza de volum este de 4 000—5 000 $m^3/m^3 \cdot h$, iar timpul de contact de 0,6 s.

Mercurul permite menţinerea unei temperaturi riguros constante, deoarece se află la fierbere; temperatura poate fi reglată prin presiunea exercitată asupra sistemului; coeficientul de transfer este mare şi capacitatea de a prelua căldura la temperatură constantă este de asemenea mare; rămîne lichid pe un interval mare de temperatură. Deşi prezintă aceste avantaje se renunţă însă la folosirea mercurului deoarece este toxic, scump şi impune construcţii grele. De aceea se foloseşte din ce în ce mai mult şi în acest procedeu baia de săruri, $KNO_3/NaNO_2$, pompată printre ţevile reactorului, cu viteză mare, de jos în sus. Căldura de reacţie este folosită pentru producere de abur de 30 at.

Concentraţia naftalinei poate fi ridicată pînă la 63 g/Nm^3 aer; în acest caz, reactorul este prevăzut cu un disc de explozie. Se lucrează la viteze de volum mari, 5 000—7 000 h^{-1} şi timp de contact de 0,4 s. Producţia unui reactor poate ajunge la 500 t/lună.

La temperaturile înalte de lucru, baia de săruri produce coroziuni, care impun folosirea de oţeluri aliate corespunzătoare.

Reacţia în strat fluidizat. Atît naftalina, cît şi *o*-xilenul pot fi oxidate în strat fluidizat (fig. VII.37).

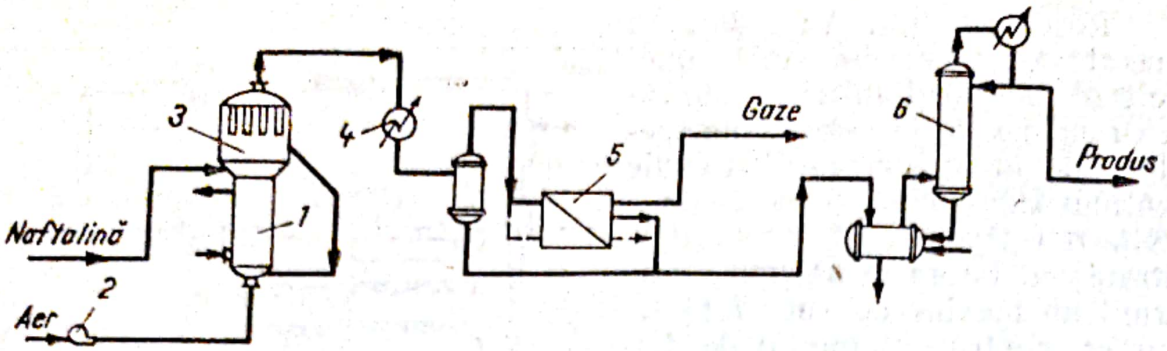


Fig. VII.37. Schema instalaţiei de oxidare în reactor cu strat fluidizat:
1 — reactor; *2* — ventilator; *3* — ciclon; *4* — schimbător de căldură; *5* — cameră de sublimare; *6* — coloană de distilare.

Dacă reacţia de oxidare se conduce în strat fluidizat se poate lucra la concentraţii mai mari de hidrocarbură în aer, peste limita de explozie, deoarece pulberea de catalizator în suspensie anulează o eventuală undă de explozie. Astfel se pot atinge concentraţii de 86—117 g naftalină/Nm³ aer, iar în cazul *o*-xilenului se lucrează cu un exces de aer cu 50% mai mic decît în cazul stratului fix.

Diferenţele de temperatură în stratul de catalizator sînt mult mai mici decît în stratul fix şi nu depăşesc 2—5°C. Gazele de reacţie conţin o concentraţie în anhidridă ftalică mai mare, ceea ce permite, în general, o separare simplificată.

Se lucrează cu catalizatori care conţin silicat de potasiu: 10% V_2O_5, 20—30% K_2SO_4, 60—70% gel de silice. Granulele de catalizator microsferice au dimensiuni de 40—200 μ [48].

Se folosesc două tipuri de reactoare. În fig. VII.38, *a* este reprezentat reactorul cu circulaţie laterală de catalizator. Înălţimea reactorului este de 12 m. Partea inferioară a reactorului o constituie un schimbător de căldură, în

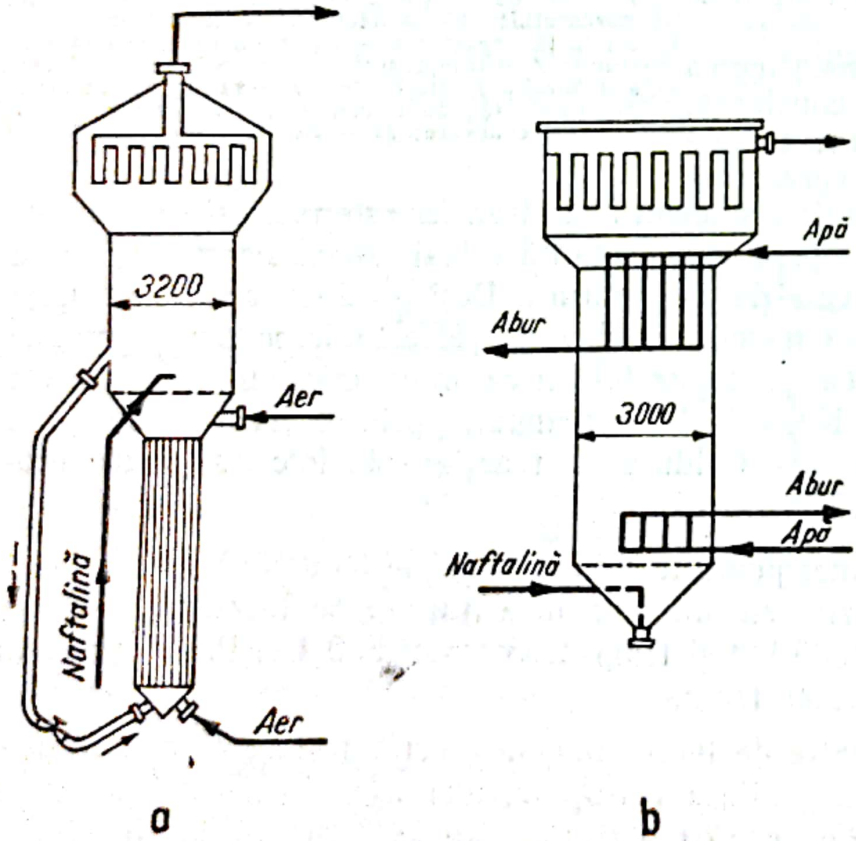


Fig. VII.38. Scheme de reactoare cu strat fluidizat cu circulaţie laterală de catalizator.

care catalizatorul, transportat pneumatic cu aer, se răceşte producînd în spaţiul intertubular abur, putîndu-se astfel controla temperatura de reacţie.

Partea superioară a reactorului este de diametru mai mare pentru a permite decantarea catalizatorului; porţiunile cele mai fine sînt reţinute de cicloane şi filtre cu ţesătură de sticlă.

Randamentele faţă de naftalină sînt de 69—74%, la un timp de contact de 15 s; viteza gazului în spaţiul fluidizat este de 0,6 m^3/s. Productivitatea este de 120—125 kg anhidridă ftalică/$m^2 \cdot h$.

La reactorul din fig. VII.38, *b* căldura este preluată chiar în spaţiul de reacţie şi din această cauză are o productivitate mai mică, de 26—27 kg/$m^2 \cdot h$[49].

Caracteristicile tehnice ale principalelor reactoare cu strat fluidizat de catalizator sînt date în tabela VII. 33 [50].

Tabela VII. 33

Caracteristicile reactoarelor cu strat fluidizat

Caracteristica	Standard Oil	Sherwin Williams	United Corp	I.C.I. Wilton
Producţia, kg/h	500	750	700	1 000
Diametrul, m	1,25	1,52	1,52	3,25
Înălţimea, m	6,10	9,20	9,20	7,30
Raport aer/naftalină, kg/kg	6,75	15	15	15
Aer teoretic/naftalină, kg/kg	5,65	5,65	5,65	5,65
Temperatura în reactor, °C	370	360—375	360—375	400
Secţiunea reactorului, m^2	1,23	1,81	1,81	8,3
Viteza liniară, m/s	1,05	2,38	2,38	0,69
Productivitatea catalizatorului, kg/kg	—	—	—	—
Raport naftalină/aer, kg/Nm^3	0,177	0,080	0,080	0,080

În afară de fluidizare, s-a propus pentru suspendarea catalizatorului în gazele reactante şi dispozitive de reacţie cu agitare mecanică [51].

2) **Condensarea anhidridei ftalice.** Produsele de reacţie părăsesc reactorul la 400°C şi se răcesc sucesiv la 250°C şi 160°C, în schimbătoare tubulare producînd concomitent abur.

Anhidrida ftalică se colectează în mai multe camere de sublimare dispuse în paralel; camerele de sublimare conţin serpentine construite din ţevi eliptice cu aripioare, răcite cu ulei, care provoacă răcirea gazelor pînă la 40—55°C, concomitent cu depunerea cristalelor de anhidridă ftalică. O cameră de condensare are dimensiuni de 5 m înălţime, 4,2 m lungime şi 2,1 m lăţime.

Temperatura gazelor la intrare în primul condensator este de 180—200°C, la intrare în al doilea condensator este de 120—125°C iar la ieşirea din sistem atinge 50°C. Dacă în condensatoare temperatura gazelor scade sub punctul de rouă al amestecului (~40°C) sînt posibile coroziuni puternice, din cauza condensării apei şi formării de acizi maleici şi ftalici liberi, foarte corosivi;

din această cauză, pentru construcţia condensatoarelor se folosesc oţeluri aliate.

Puritatea produsului este influenţată de temperatura de condensare, deoarece anhidrida maleică şi naftochinona condensează la temperaturi mai joase.

Un sublimator poate funcţiona circa 6 h, după care prin comutarea circulaţiei de gaze şi de la ulei rece la ulei cald, anhidrida ftalică se topeşte, se colectează şi se transportă la secţia de distilare.

Se folosesc cel puţin două aparate cu funcţionare ciclică: condensare → → topire → condensare; alternanţa fazelor se realizează prin circulaţie de ulei rece, respectiv cald.

Anhidrida ftalică brută rezultată are un conţinut pînă la 98,5% greut., 0,25% anhidridă maleică şi 0,25% acid benzoic, restul apă.

Condensatoarele mai vechi, în formă de camere, sînt construite din oţel şi legate în serie; primele condensatoare sînt răcite cu apă caldă, următoarele cu apă rece. Anhidrida ftalică condensată pe pereţi este desprinsă cu răzătoare antrenate mecanic şi evacuată de un melc transportor, comun tuturor condensatoarelor. Din gaze se îndepărtează materialul solid prin trecere într-un ciclon, curăţit mecanic.

Un alt aparat produce condensarea anhidridei ftalice cristaline direct din gazele de reacţie prin amestecare cu aerul rece; el constă dintr-o cameră de amestecare şi o cameră secţionată pentru decantarea şi curăţirea mecanică.

În camera de amestecare, în afară de gazele de reacţie se refulează aer rece în proporţie de 1 : 1—1 : 1,5; ca rezultat al amestecării, temperatura fluxului de gaze scade brusc, pînă la 75—85°C; anhidrida ftalică se separă şi se depune în camera de decantare, în care fluxul de gaze se infiltrează în două locuri prin despărţituri verticale prevăzute cu fante, curăţite regulat cu un agitator cu raclete.

Într-un astfel de aparat de condensare se reţine numai 90—93% anhidridă ftalică faţă de cantitatea care se evacuează din reactor, din cauza imposibilităţii atingerii temperaturilor joase în tot spaţiul aparatului.

Pentru captarea restului de 7—10% anhidridă ftalică şi a anhidridei maleice se prevăd aparate de spălare cu apă. În acest caz este necesară separarea acidului ftalic din faza apoasă-lichidă şi prelucrarea lui.

Gazele reziduale care părăsesc vasele de sublimare conţin în afară de azot, oxigen nereacţionat şi cantităţi mici de anhidridă ftalică, anhidridă maleică şi acid benzoic. Acestea se reţin prin injectare de apă în suflanta de evacuare a gazelor, obţinîndu-se o soluţie apoasă, conţinutul principal fiind acidul maleic.

3) **Distilarea anhidridei ftalice.** Distilarea anhidridei ftalice se practică atît discontinuu cît şi continuu, sub vid.

La capacităţi pînă la 6 000 t/an anhidridă ftalică se folosesc coloane de distilare discontinuă, cu capacitatea blazei de circa 20 000 l. Instalaţiile de capacitate mai mare implică distilarea continuă.

Scanned with OKEN Scanner

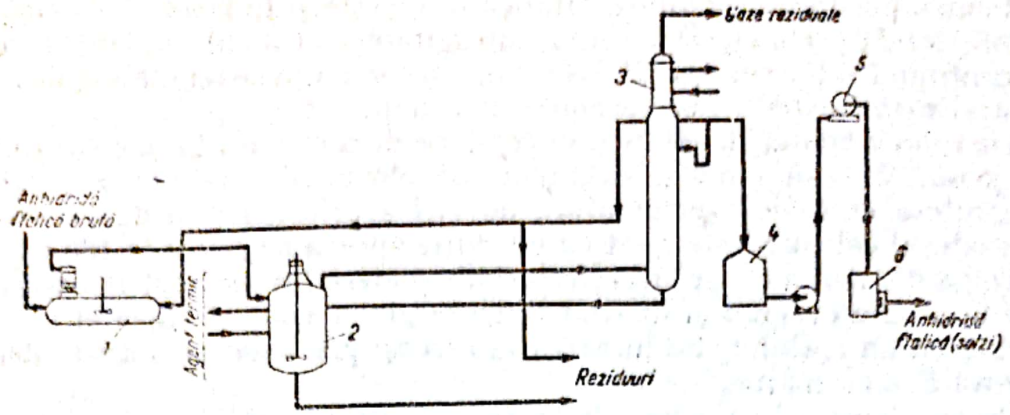


Fig. VII.39. Schema instalaţiei de distilare a anhidridei ftalice:
1 — rezervor pentru produs brut; *2* — blază de distilare; *3* — coloană de fracţionare în vid; *4* — rezervor pentru produs pur; *5* — valţ; *6* — însăcuire.

Purificarea anhidridei ftalice brute pînă la un conţinut de minimum 99,7% se realizează prin operaţii succesive de distilare şi rectificare (fig. VII.39).

În procedeul continuu anhidrida ftalică topită este transportată cu ajutorul pompelor submersibile în baza primei coloane de distilare simplă; aceasta este prevăzută la partea inferioară cu un refierbător tubular, cu circulaţie de abur de presiune înaltă şi cu agitare mecanică. La 200°C şi 40—80 mmHg, sub agitare, anhidrida ftalică se evaporă şi se distilă. Vaporii condensaţi trec ca alimentare la prima coloană de rectificare, iar din bază se elimină produsele grele, răşinoase.

Din prima coloană de rectificare, se elimină în vîrf substanţele uşoare.

În cea de a doua coloană de rectificare, la 220°C şi 150 mmHg, anhidrida ftalică este rectificată şi evacuată ca produs de vîrf. Anhidrida ftalică topită este pompată într-un rezervor de aluminiu izolat cu pernă de gaz inert şi încălzit cu serpentine cu abur.

Distilarea discontinuă se conduce la o presiune remanentă de 10 mm Hg în vîrful coloanei. Prin distilare se scot două fracţiuni: un cap conţinînd anhidridă ftalică cu 2—3% acid benzoic, un produs mediu de anhidridă ftalică impură care se recirculă la rezervorul de produs brut şi în final, la un reflux mic, distilă cea mai mare parte din cantitatea alimentată, culegîndu-se anhidridă ftalică de 99,7%.

Topitura este răcită pe valţuri de oţel aliat şi ambalată.

Refulările pompelor de vid ale coloanelor de distilare şi rectificare sînt colectate şi răcite în camera de sublimare pentru a se recupera anhidrida ftalică antrenată. Produsul solid antrenat este topit şi recirculat la prima coloană de distilare.

Gazele reziduale sînt spălate cu apă şi evacuate.

În cazul folosirii unei naftaline de puritate mai mică operaţia de purificare a anhidridei ftalice este mai complexă [49].

Înainte de distilare, anhidrida ftalică topită se menţine un timp pentru „maturare", perioadă în care un număr de impurităţi chinonice, colorate, se condensează cu anhidrida maleică, pierzîndu-şi astfel caracterul volatil.

Pentru purificare, anhidrida ftalică se topeşte şi la 250°C i se adaugă o cantitate de 0,25—1% H_2SO_4 de 98%, sub agitare; în timpul încălzirii se degajă gaze, conţinînd şi bioxid de sulf, care sînt evacuate din sistem. Masa de reacţie se neutralizează la 180°C, cu carbonat de calciu.

Distilarea anhidridei ftalice se conduce discontinuu. Se lucrează la presiune joasă, 30—40 mmHg, folosindu-se coloane de circa 8 m înălţime, cu umplutură de inele. Temperatura de vîrf a coloanei este de 190—205°C. Condensatorul coloanei este răcit cu o soluţie apoasă de glicol la 135°C.

După distilarea a circa trei sferturi din materialul încărcat la baza coloanei reziduul este evacuat şi distilat într-o a doua coloană, a cărei bază este prevăzută cu un agitator. Se lucrează la aceeaşi presiune remanentă, dar la o temperatură mai înaltă.

Produsul primei coloane este răcit pe valţuri şi solidificat sub formă de fulgi; cea de a doua coloană produce un material impurificat, de calitate inferioară.

4) Recuperarea anhidridei ftalice din reziduurile de la distilare. Distilarea finală cu agitare mecanică, sub vid, a reziduurilor de anhidridă ftalică provenite din baza coloanei de anhidridă ftalică pură poate fi înlocuită printr-o evaporare prin atomizare a topiturii [52]. Se folosesc în acest scop atomizoare cu disc rotitor, care dispersează reziduul topit sub formă de picături foarte fine în camera de evaporare a atomizorului. Instalaţia este reprezentată în fig. VII. 40.

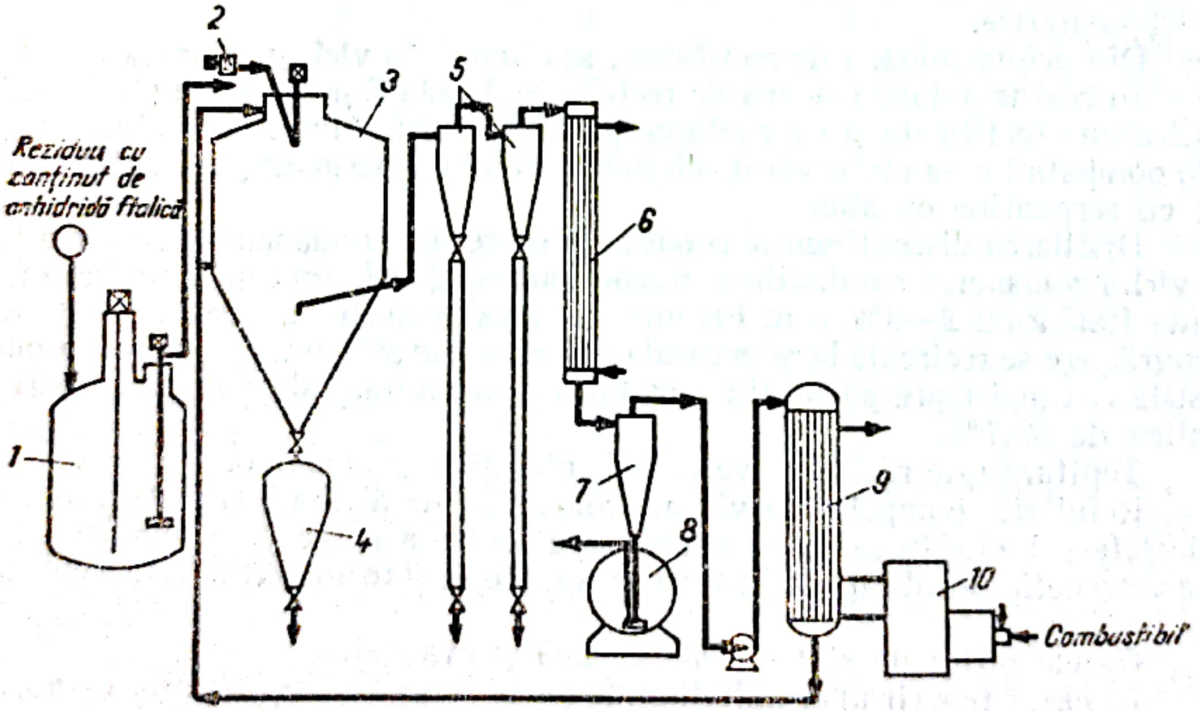


Fig. VII. 40. Schema instalaţiei de recuperare a anhidridei ftalice din reziduurile de la distilare:

1, 8 — rezervoare; *2* — dispozitiv de dozare; *3* — atomizor; *4* — siloz; *5, 7* — cicloane; *6* — condensator parţial; *9* — preîncălzitor de gaze recirculate; *10* — focar pentru gaze de ardere.

Reziduul topit este dozat şi transportat la discul rotativ al atomizorului. Anhidrida ftalică este complet evaporată din picăturile atomizate, înainte ca acestea să atingă pereţii atomizorului. Porţiunea nevolatilă a reziduului se obţine sub formă de praf de 50—150 μ, care curge liber în silozuri, din care se evacuează periodic sau, în cazul instalaţiilor de capacitate foarte mare, continuu. Silozul evaporatorului, ca şi cele ale cicloanelor, sînt prevăzute cu o închidere hidraulică cu apă, care colectează praful şi îl evacuează la canal, prin intermediul unui conveier.

Gazele calde, care conţin vapori de anhidridă ftalică, trec prin cicloane la condensator; acesta lucrează la temperatură puţin peste cea de solidificare a anhidridei ftalice, care este evacuată continuu sub formă lichidă într-un vas de colectare, din care poate fi preluată pentru utilizare sau recirculată la instalaţia de distilare pentru purificare.

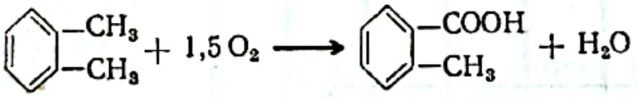
Gazul purtător folosit în atomizor este preferabil să fie lipsit de oxigen pentru a se evita explozii în amestec cu vaporii de anhidridă ftalică; se foloseşte azot sau bioxid de carbon. După răcire, în condensatorul de anhidridă ftalică gazul inert mai conţine anhidridă 100 g/Nm³ care se încălzeşte la temperatura cerută de atomizor şi recirculat spre acesta. Eventual, anhidrida ftalică conţinută poate fi adusă la un nivel mai coborît, prin introducerea în circuit a încă unui condensator şi separator.

Se consumă 60 kcal/kg anhidridă ftalică recuperată, dacă se pleacă de la un reziduu, care conţine 70% greut. anhidridă ftalică.

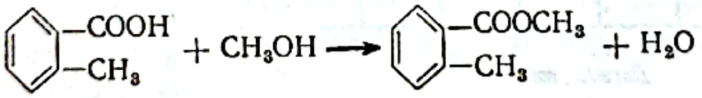
Oxidarea o-xilenului în fază lichidă. Analog obţinerii acidului tereftalic sau dimetil-tereftalatului (v. acolo) se poate prepara anhidridă ftalică prin oxidarea *o*-xilenului în fază lichidă.

Reacţia decurge în trepte:

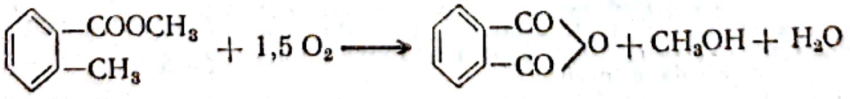
— oxidare la acid *o*-toluic:



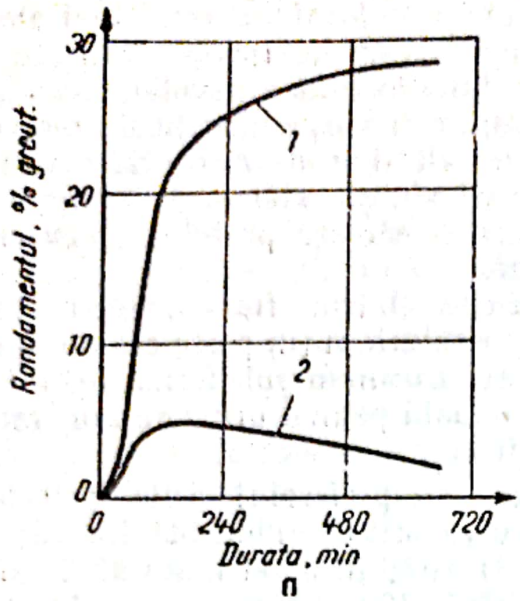
— esterificarea acidului *o*-toluic cu metanol:



— oxidarea esterului metilic la anhidridă ftalică:



Oxidarea în prima treaptă se execută cu aer, în prezenţă de catalizatori, săruri de cobalt, mangan, crom; acidul *o*-toluic format se separă prin răcirea produselor de reacţie la 70°C. Pentru reacţia de esterificare se pot folosi drept



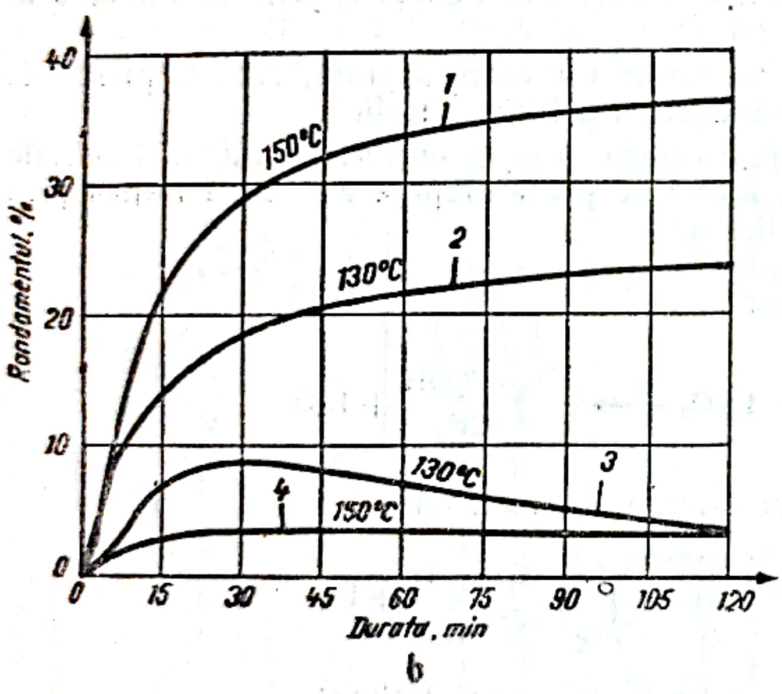


Fig. VII.41. Variaţia randamentului în funcţie de durata reacţiei:

— la presiune atmosferică: *1* acid *o*-toluic; *2* — aldehidă – toluică; *b* — la presiune înaltă : *1*, *2* — acid *o*-toluic; *3*, *4* — aldehidă *o*-toluică.

catalizatori acid sulfuric, fosfat de bor, schimbători de ioni, sau reacţia poate fi efectuată în absenţa catalizatorilor, la 250°C şi la presiunea critică a metanolului (85 at). Oxidarea esterului toluic are loc la 130—140°C, folosind sărurile acizilor graşi C_6—C_{10} ale metalelor cu valenţă variabilă.

Transformarea în acid *o*-toluic, respectiv în aldehidă toluică în funcţie de durata de reacţie şi de temperatură este reprezentată în fig. VII. 41 şi VII. 42 [53].

Se atinge un randament de 90—98%.

Esterificarea se execută la un raport acid: metanol de 1 : 5, la 300°C, condiţii în care acidul *o*-toluic este complet dizolvat în metanol. Conversiile obţinute în funcţie de timp şi de temperatură, sînt reprezentate în fig. VIII. 42. Se ating randamente de 90—95%.

Oxidarea esterului toluic se efectuează cu aer, la presiune atmosferică, la 125—200°C. Viteza de reacţie creşte cu creşterea presiunii. Se lucrează fără catalizator, eventual cu adăugarea unei mici cantităţi de peroxid organic pentru eliminarea perioadei de inducţie. Se ating randamente de 90—95%.

În practică reacţia se conduce într-o singură treaptă [54]. Se lucrează la presiune (1—40 at), la 120—275°C în mediu de acid acetic. Drept catalizatori se folosesc săruri de metale grele: cobalt, mangan, molibden cu adaos de brom sau bromuri.

Reactorul, de oţel inoxidabil, este prevăzut cu un condensator de reflux. În mediu de reacţie se barbotează aer, care antrenează hidrocarbură şi diluant; aceştia sînt recirculaţi prin condensare. Durata de reacţie este de 0,5—3 h.

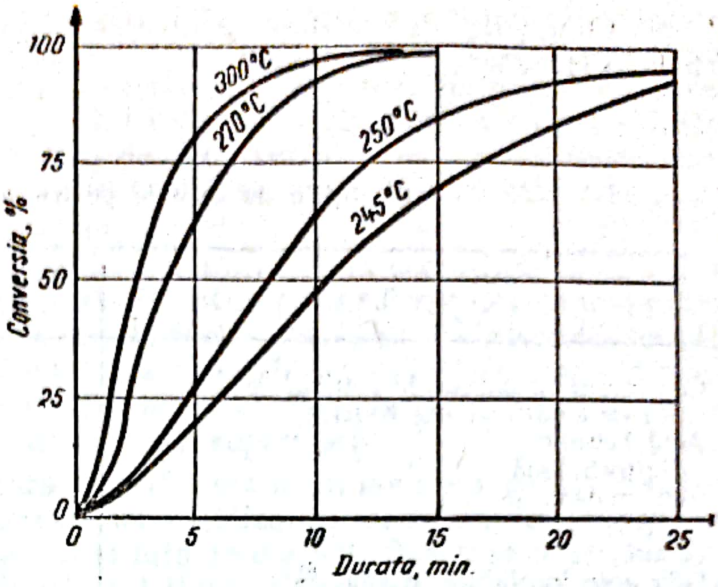


Fig. VII 42. Variaţia conversiei acidului *o*-toluic la ester metilic în funcţie de durata reacţiei la diferite temperaturi.

Amestecul de reacţie, acid ftalic-acid acetic, este separat şi răcit. Acidul ftalic se recuperează prin centrifugare; se deshidratează, după care se distilă ca în procedeele descrise anterior.

Randamentul este de 68—72%.

Dizolvantul, care conţine apa rezultată din reacţia de oxidare, este distilat şi recirculat.

Producţia de anhidridă ftalică impune luarea unor măsuri mai atente pentru evitarea pericolelor de incendiu sau de explozie. Punctele periculoase ale instalaţiei sînt: supraîncălzitorul aer-naftalină dispus înaintea reactorului, baia de săruri a reactorului, condensatoarele de anhidridă ftalică instalaţia de distilare (în ipoteza unui acces accidental de aer peste materialul încălzit).

Dintre măsurile de siguranţă practicate se menţionează: dozarea corectă a raportului hidrocarbură: aer, accesul gazului inert de debit mare în punctele periculoase ale instalaţiei, etanşarea sistemului.

Limitele de explozie în amestec cu aerul sînt de 1,7—10,4% vol.

Anhidrida ftalică este un slab iritant local, cu toxicitate mică. Pericolul de incendiu este de asemenea mic; pericolul de explozie este moderat însă sub formă de praf poate exploda în contact cu o flacără. Incendiile se combat cu apă, bioxid de carbon sau cu tetraclorură de carbon.

Condiţiile de calitate pentru anhidrida ftalică sînt date în tabela VII. 34.

Tabela VII. 34

Condiţiile de calitate pentru anhidrida ftalică

Condiţia	Valoarea
Conţinutul în anhidridă ftalică, %	99,7
Cifra de aciditate, mg KOH/g	755—738
Acid benzoic	practic liber
α-Naftochinonă	practic liber
Acid maleic, %	0,10
Fier, %	0,0005
Cenuşă, %	0,001
Substanţe insolubile în apă, %	0,01
Temperatura de solidificare, °C min.	130,9
Culoarea Hazen, max.	15

d. Indici tehnico-economici

Consumurile specifice şi necesarul de utilităţi pentru principalele procedee de obţinere a anhidridei ftalice sînt date în tabela VII. 35.

Tabela VII. 35

Consumuri specifice în producţia de anhidridă ftalică

Consumul specific	Instalaţii mari; naftalină	Instalaţii cu capacitatea de 500 t/an; naftalină	Instalaţii pe bază de o-xilen; strat fix
Naftalină, *o*-xilen, t/t	0,925—1,150	1,200	0,070—1,084
Acid sulfuric de 66°Bé, kg/t	20	20	—
Sodă caustică, kg/t	20	20	—
Energie electrică, kW/t	980	1 000	1 120
Apă, m³/t	50	70	18
Gaze, m³/t	340	300	230

La selecţionarea unui procedeu trebuie decis în ultima instanţă asupra materiei prime; naftalină, fracţiuni petroliere sau cocsochimice cu conţinut în naftalină sau *o*-xilen şi asupra reactorului (în strat fix sau fluidizat).

În ce priveşte materia primă, aceasta depinde de disponibilităţile locale. Producţia de anhidridă ftalică depăşeşte de cîteva ori pe cea de naftalină cocsochimică, şi prin urmare trebuie să se recurgă la altă materie primă. Folosirea *o*-xilenului impune corelarea capacităţii de anhidridă ftalică cu cea a instalaţiei de reformare catalitică şi cea de separare a xilenilor. Dezalchilarea metil-naftalinelor duce la o materie primă a cărei obţinere este mai puţin dependentă de alte instalaţii de producţie.

Tendinţa de a se utiliza fracţiuni petroliere sau cocsochimice cu conţinut în naftalină sau alte hidrocarburi aromatice polinucleare devine mai puternică. Reţinerea care încă există se datoreşte faptului că efectele termice sînt mai mari şi reacţia se conduce mai greu în regim izoterm, iar obţinerea unui produs pur este legată de o purificare mai grea decît în cazul în care se porneşte de la o materie primă de calitate superioară.

Procedeul de oxidare în fază lichidă a *o*-xilenul nuui s-a extins deoarece relativ recent s-a reuşit obţinerea unor catalizatori cu activitate corespunzător egală atît faţă de naftalină, cît şi faţă de *o*-xilen. Reactoarele de oxidare, atît cele în strat fix, cît şi cele în strat fluidizat pot prelucra, cu eficacitate egală, ambele materii prime. Astfel, o instalaţie de anhidridă ftalică corect concepută poate prelucra, fie naftalină ori *o*-xilen, fie în caz extrem, amestecuri ale acestora, fiind astfel incomparabil mai elastică decît o instalaţie de oxidare a *o*-xilenului în fază lichidă.

Faţă de naftalină, utilizarea *o*-xilenului prezintă unele avantaje. Netrebuind să fie topit şi nici evaporat (*o*-xilenul se poate injecta direct în curentul de alimentare), instalaţia este ceva mai simplă; căldura de reacţie fiind cu 16% mai mică decît în cazul naftalinei reacţia este mai uşor de controlat; sub acest aspect trebuie însă comparate şi vitezele de reacţie. *o*-Xilenul dă mai puţine produse secundare, în special nu formează 1,4-naftochinona; anhidrida ftalică este astfel mai uşor de purificat. La randamente practic egale, consumul specific de hidrocarbură pe unitatea de produs este mai mic în cazul *o*-xilenului decît în cazul naftalinei; consumul de aer este de asemenea mai mic şi în consecinţă şi volumul instalaţiei, dacă ar fi construit numai pentru *o*-xilen, ar trebui să fie circa 20% mai mic.

Comparînd procedeele de sinteză în strat fix şi în strat fluidizat, pornind fie de la naftalină, fie de la *o*-xilen, rezultă următoarele concluzii calitative:

— stratul fluidizat permite obţinerea unui randament mai mare în produs; operarea reactorului se poate realiză la o temperatură uniformă în tot spaţiul de reacţie, mai uşor de menţinut în limite voite, decît în cazul stratului fix; reactorul în strat fluidizat se poate opera la concentraţii mai mari de naftalină în aer, pericolul de explozie, chiar la limita de explozie, fiind diminuat prin însăşi prezenţa stratului fluidizat; se obţine un produs mai pur în cazul stratului fluidizat, ca urmare a temperaturii mai uniforme; căldura de reacţie poate fi recuperată într-un grad mai mare decît în stratul fix;

— fluidizarea stratului de catalizator provoacă antrenarea granulelor fine formate prin eroziune; filtrarea catalizatorului, cu filtre ceramice, de oţel sau de faolit îmbrăcate cu ţesătură de sticlă nu este perfect satisfăcătoare; ţevile de răcire imersate în stratul fluidizat sînt erodate de către catalizator.

În tabela VII. 36 [55] se prezintă comparativ principalele procedee de obţinere a anhidridei ftalice.

Tabela VII. 36

Compararea principalelor procedee de obţinere a anhidridei ftalice

Parametrul	Naftalină		o-Xilen		
	în strat fix		în strat fluidizat	în strat fix	oxidare în fază lichidă
	la temperatură joasă	la temperatură înaltă			
Temperatura, °C	350—380	420—550	370	420—600	120—275
Presiunea, at	0,5	2,0	1,05	1,75	10—40
Efect termic pentru alimentare:					
teoretic, kcal/kg	3 510	3 510	3 510	2 890	2 890
practic[1]), kcal/kg	4 300–4 040	5 850–5 090	5 340–5 090	6 520–5 260	5 260–5 000
Timpul de contact [2]), s	1,5	0,4–0,65	190	0,150	0,5–3,0 h
Raportul aer: hidrocarbură:					
teoretic, kg/kg	5,1	5,1	5,1	4,1	4,1
practic, kg/kg	30	20—30	15	20—28	—
Raportul hidrocarbură: aer, g/Nm³	43	43—63	86	46—64	—
Încărcarea[3]), kcal/m²·h	90	192	88	127	—
Încărcarea [4]), kg/m³.h	34	320	16	250	—
Alimentarea, kg catalizator/kg hidrocarbură · h	13,4	6	37	8	—
Randamentul în anhidridă ftalică brută:					
teoretic, %	86—91	60—74	69—74	50—68	68—72
în greutate, %	100—105	70—85	80—85	70—95	95—100

[1]) În ipoteza în care reactantul rămas în anhidridă ftalică nu este ars total
[2]) Volumul ocupat de catalizator este neglijat
[3]) Pe m² secţiune reactor
[4]) Pe m³ volum de catalizator

Pînă în prezent nu s-a stabilit însă care dintre procedee este mai avantajos; în continuare însă, se construiesc cu precădere, instalaţii de oxidare în strat fix.

e. Constante fizice

În tabela VII.37 se dau principalele constante fizice ale anhidridei ftalice. În fig. VII. 43 este reprezentată variaţia presiunii de vapori cu temperatura, între 100 şi 400°C, iar în fig. VII. 44 sînt reprezentate densitatea şi viscozitatea topiturilor de anhidridă ftalică între 140 şi 260°C.

Tabela VII. 37

Principalele constante fizice ale anhidridei ftalice

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	148,11
Forma cristalină	rombică, monoclinică
Culoarea: în stare solidă	albă pură
în topitură, grade Hazen	55
Densitatea în stare solidă la 4°C, g/ml	1,527
Temperatura de solidificare, °C	131
Temperatura de fierbere, °C	284,5
Tensiunea superficială, dyn/cm, la:	
155°C	35,49
180°C	32,70
Căldura de dizolvare în apă la 25°C, cal/mol	10 500
Căldura de combustie la presiune constantă, kcal/mol	778,74
Căldura de topire, kcal/mol	5,48
Căldura specifică, cal/kg · grd. la 0°C	0,24
la 20°C	0,57
la 26,9°C	0,2627
Căldura de formare, kcal/mol	110,14
Căldura de vaporizare, kcal/mol	12,91
Temperatura de inflamabilitate, °C	150—152
Solubilitatea în apă la 250°C, g/100 g	0,6
Solubilitatea în sulfură carbon la 20°C, g/100 g	0,7

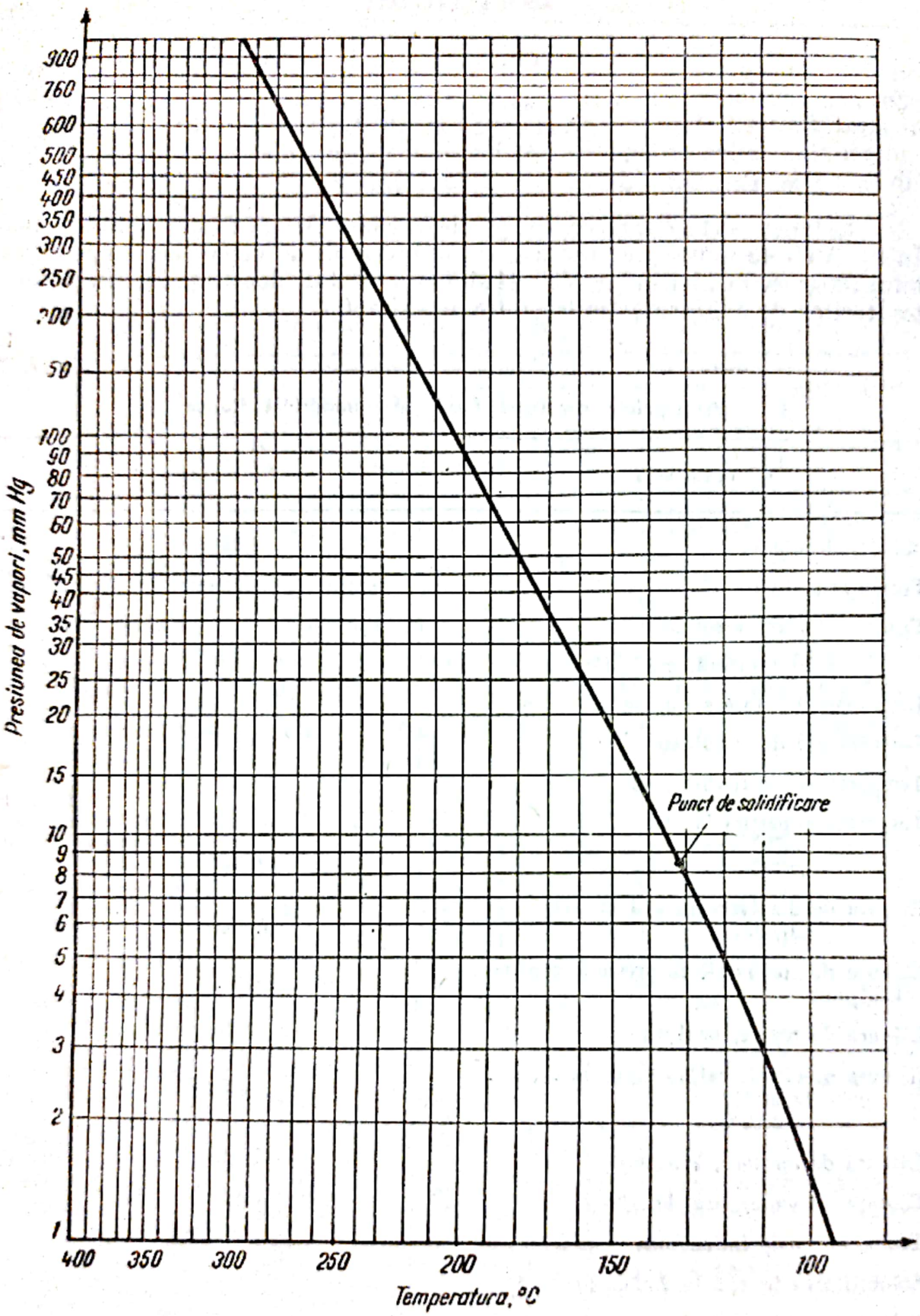


Fig. VII.43. Variaţia presiunii de vapori a anhidridei ftalice în funcţie de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

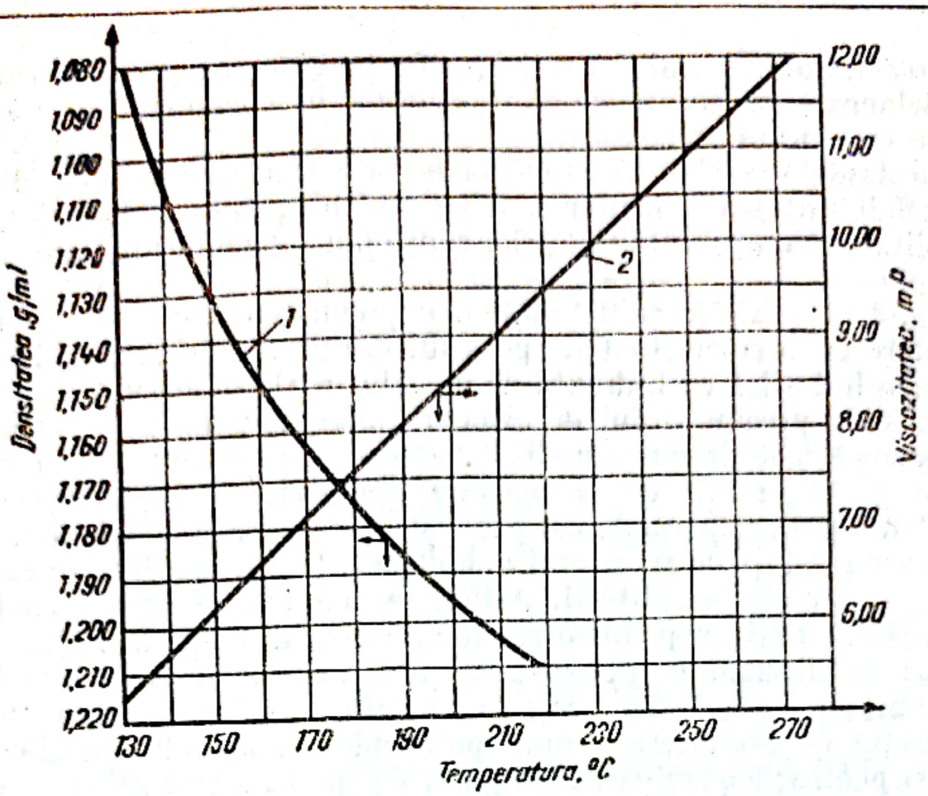


Fig. VII.44. Variaţia densităţii şi a viscozităţii anhidridei ftalice în funcţie de temperatură:
1 — densitatea; *2* — viscozitatea.

Pentru conducerea reacţiei de oxidare, în cazul folosirii naftalinei este necesar să se cunoască gradul de saturare al aerului cu naftalina în funcţie de temperatură (tabela VII.38).

Tabela VII. 38

Saturarea aerului cu vapori de naftalină

Temperatura °C	Aer de antrenare, N m³	Amestec rezultat: aer + naftalină N m³
80	16,40	16,25
90	9,85	9,70
100	6,05	5,20
120	2,75	2,60
140	1,32	1,17
150	0,95	0,80

f. Metode de analiză

Controlul analitic al anhidridei ftalice se execută atît pentru determinarea conţinutului în substanţă pură cît şi pentru determinarea impurităţilor, dintre care unele pot avea influenţe nefavorabile în operaţiile de polimerizare.

Curent se determină temperatura de solidificare, culoarea topiturii (Hazen) cu soluţii de K_2PtCl_6 şi culoarea produsului solid, fotometric.

Substanţele conţinute în anhidrida ftalică şi care ar putea provoca ulterior colorarea esterilor sau a policondensatelor se recunosc printr-un test cu clorură stanoasă; prin încălzirea acesteia cu anhidridă ftalică se pune în evidenţă în special 1,4-naftochinona, cu formarea unei coloraţii roz. La

executarea testului trebuie să se ia în consideraţie şi faptul că prin încălzire mai îndelungată, naftochinona se transformă în compuşi care nu mai dau coloraţie cu clorură stanoasă.

Substanţele insolubile în apă la fierbere se determină prin dizolvare şi filtrare. Solubilitatea în benzen se determină prin metode obişnuite, apreciindu-se calitativ transparenţa soluţiilor conţinînd 1 g anhidridă ftalică în 20 ml benzen pur.

Anhidrida maleică se determină, împreună cu alte substanţe oxidabile, prin tratare cu permanganat de potasiu. Conţinutul în anhidridă ftalică se obţine prin hidroliză cu hidroxid de potasiu în alcool absolut şi determinarea gravimetrică a precipitatului de alcoolat-ftalat de potasiu [56—60].

Deoarece metodele de analiză menţionate nu sînt suficiente pentru ca să se poată stabili cu exactitate comportarea anhidridei ftalice în reacţiile de policondensare sau de esterificare se practică şi determinări asupra unor produşi de reacţie ai anhidridei ftalice, considerate ca teste hotărîtoare în aprecierea calităţii. Astfel, se determină culoarea unui policondensat alchidic obţinut printr-o reţetă standard din anhidrida ftalică supusă examinării şi glicerină pură, 98—99%, avînd o culoare Hellige mai deschisă sau cel mult egală cu 2, după ce a fost ţinută, ca atare, în condiţiile reacţiei.

Reacţia de producere a unui policondensat alchidic cu glicerina este folosită şi pentru determinarea timpului de spumare şi a gelifierii incipiente a policondensatului. In condiţii standard timpul de spumare trebuie să fie de minimum 18 min.

Reactivitatea anhidridei ftalice se determină printr-un test standardizat de esterificare, construindu-se o curbă care se compară cu o curbă etalon.

Analiza cromatografică a anhidridei ftalice se realizează separînd întîi anhidrida ftalică de acizii liberi, prin spălare cu cloroform [61]; anhidrida ftalică eventual cu alte anhidride prezente se transformă în acizii corespunzători, care se separă prin cromatrografie pe gel de silice, cu H_2SO_4 0,5 n; ca eluent se foloseşte un amestec de benzen cu alcool butilic.

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Week, 10 dec. 1961, p. 91.
2. Chem. Eng. News, **40**, nr. 53, 31 dec. 1962, p. 48.
3. Chem. Age, nr. 2266, 15 dec. 1962, p. 913.
4. Chem. Age, nr. 2257, 13. oct. 1962, p. 568.
5. Chem. Rundschau, nr. 24, dec. 1962, p. 759.
6. *Gordon, I.* Petroleum Ref., **40**, nr. 2, 1961, p. 139.
7. *Charier, A.*, Beretta, B. Gazz Chim. Ital., **54**, 1924, p. 992.
8. *Miller, B.* J. Rus Fiz. Chim. Obscestva, **45**, 1913, p. 1478.
9. Brev. germ. 138790/1899.
10. Brev. germ. 139956/1899.
11. Brev. germ. 91202/1890.
12. Brev. germ. 140999/1899.
13. Brev. germ. 150621/1901.
14. *Claus, F., Pierzcek, W.* Berichte, **19**, 1886, p. 3085.

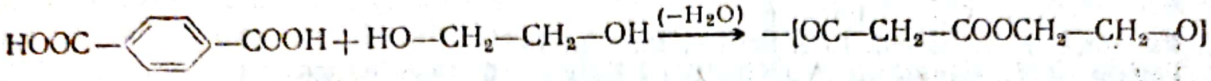
15. *Piccard, D.* Berichte, **12**, 1879, p. 579.
16. *Thiele, L., Winter, A.* Ann. **311**, 1900, p. 361.
17. Brev. germ. 327049/1918.
18. *Rosemund, I., Struck, L.* Berichte, **52**, 1919, p. 1754.
19. *Emmet, P. H.* Catalysis, vol. 7, New York, Reinhold Publ. Corp., 1960.
20. *Allen, I. A.* Chem. and Ind., nr. 30, 1963, p. 1225.
21. *Mars, I., van Krevellen, D. W.* Chem. Eng. Sci., **3**, Spec. Suppl. 1954.
22. *Calderbank, P. H.* Ind. Chemist, **28**, 1952, p. 291.
23. *Ioffe, I. I., Sherman, Yu. G.* J. Fiz. Him., **29**, 1955, p. 69.
24. *D'Allesandro, A. F., Farkas, A.* J. Colloid Sci., **11**, 1956, p. 653.
25. *Booth, W. T., Fugate, W. O.* În: *Emmet, P. H.*, Catalysis, vol. 7, New York, Reinhold Publ. Corp., 1960, p. 275.
26. *Pinchbeck, P. H.* Chem. Eng. Sci,. **6**, 1957, p. 105.
27. *Volfson, V. I., Ganiuk, L. N.* Kinetika i Kataliz., **6**, 1965, p. 306.
28. *Mars, P.* De Kinetica van oxidatiereacties op vanadium houdende Katalysatoren, Uitgeverij Excelsior'S Gravenhage, 1958.
29. *Roiter, A. V., Korneiciuk, P. G., Uşakova, I. V., Stukanovskaia, A. N*, Cataliticeskoie Okislenie naftalina, Moscova, Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., 1963.
30. *Ushakova, V. P.* Ukrain Him. J., **23**, 1957, p. 191.
31. *Allen, A. I.*, Chem. and., Ind., **30**, 1963, p. 1225.
32. *Roiter, V. A., Uşakova, V. P., Korneiciuk, P. G., Skorbilina, T. G.*, Kinetika i Kataliz., **2**, 1961, p. 94.
33. *Kasatkina, L. A., Boreskov, G. K.*, J. Fiz. Him., **29**, 1959, p. 455.
34. *Simard, G. L., Steger, S. F., Arnote, R. J., Siegal, L. A.* Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 1424.
35. *Wells, A. F.* Structural Inorganic Chemistry. ed. 3, London, Oxford, 1962.
36. *Orgel, L. E.* An introduction to transition metal Chemistry, London, Methuen, 1961.
37. *Sgarbata, F.* R. C. Inst. sup. Sanit., **22**, 1959, p. 851; Chem. Abstr., **54**, 1955, p. 10443.
38. BIOS 1957.
39. *Bhattacharyya, S., Guloti, F.* Ind. Eng. Chem., **50**, 1958, p. 1719.
40. *Betts, W. D.* Ind. Chem. **33**, 1963, p. 411.
41. *Golovanenko, B, I., Saripov, A. H., Ioffe, I. I., Muhtarulina, F. G.* Neftehimia, **4**, 1964, p. 591.
42. *Barbov, P. R.* Hyd. Proc., **41**, 1962, p. 156.
43. *Giuccione, E.* Chem. Eng., 7 iunie, 1965, p. 132.
44. FIAT 649.
45. Brev. amer. 2 574 511/1950.
46. Brev. amer. 2 521 466/1950.
47. *Marek, F. L.* Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1894.
48. *Betts, W. D.* Ind. Chem., **39**, nr. 6, 1963, p. 302.
49. *Litvinenko, M. I.* J. Him. Obsc. nr. 1, 1961, p. 31.
50. — : Chem. Ing. Techn., 1957, p. 243.
51. *Gropşian, Z., Krispin, I.* Studii şi cercetări ştiinţifice (Timişoara), **1**, 1953, p. 80.
52. *Ackerman, P.* Petroleum Ref., **44**, nr. 11, 1965, p. 291.
53. *Hceian, E. H.* Him. Prom., nr. 6, 1962, p. 6.
54. *Landau, R.* Ind. Chem., **33**, 1955, p. 615.
55. *Ullmann*, Enzyklopedie der technischen Chemie. ed. 6, vol. 13, Urban-Schwarzenberg, München-Berlin, 1962, p. 717.
56. *Doyle, C. D.*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **16**, 1944, p. 200.
57. *Goldberg, A. I.* Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., **16**, 1944, p. 198.
58. *Kappelmeier, C. P. A.*, Farben Ztg. **41**, 1936, p. 161.
59. *Smith, S. B., Stremper, J. F.*, Ind. Eng. Chem. ,Analyt. Ed., **16**, 1944, p. 416.
60. *Thames, D.* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **8**, 1963, p. 418.
61. *Saha, N. C., Mitra, G. D., Basu, A. N.*, Indian J. Technol., **2**, 1964, p. 385.

Scanned with OKEN Scanner

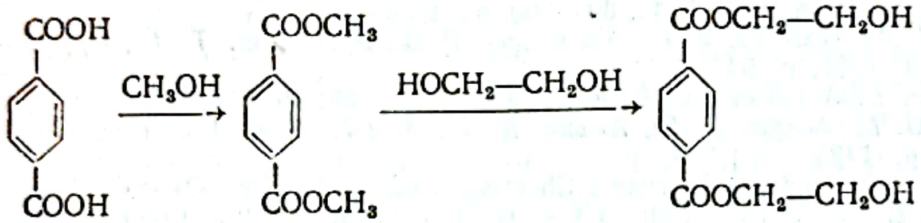
4. ACIDUL TEREFTALIC ŞI DIMETIL-TEREFTALATUL

a. Generalităţi

Acidul tereftalic constituie intermediarul principal în sinteza unor poliesteri de mare importanţă economică. Polietilen-tereftalatul, polimer care stă la baza producţiei de fibre sau filme poliesterice rezultă din reacţia de policondensare a acidului tereftalic cu etilen-glicolul:



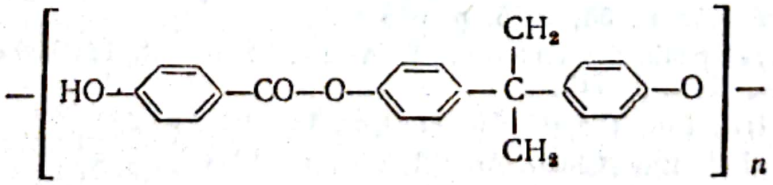
Reacţia se realizează practic în special prin transesterificare cu etilen-glicol a esterului dimetilic al acidului tereftalic (dimetil-tereftalat) şi policondensare ulterioară a tereftalatului etilen-glicolului:



Utilizarea componentei acide sub formă de acid tereftalic sau ester (dimetil-tereftalat) este una dintre problemele principale ale tehnologiei polietilen-tereftalatului cu influenţe directe asupra eficacităţii comparative a diferitelor procedee de sinteză.

Cele două variante de obţinere ale poliesterilor prezintă avantaje particulare (solubilitatea mai mare a dimetil-tereftalatului în etilen-glicol, transportul mai uşor al dimetil-tereftalatului care se topeşte la 140°C şi purificarea sa mai uşoară prin recristalizări şi distilări în vid, respectiv evitarea fazei suplimentare de esterificare, reducerea consumurilor etc. pentru acid tereftalic), alegerea uneia dintre ele fiind însă în ultimă instanţă condusă de calitatea polimerului, care se poate obţine la costuri comparative.

O altă utilizare a acidului tereftalic constă în condensarea cu bisfenol A; se obţine poliesteri termoplastici, formînd filme cu bună solubilitate în dizolvanţi organici şi cu proprietăţi mecanice superioare, cu structura următoare:



Pentru acidul tereftalic s-au mai propus utilizări care nu necesită o puritate atît de avansată, ca de exemplu sinteza unor adevizi, a unor plastifianţi, a unor erbicide şi a unor aditivi pentru alimentaţia animalelor.

Producţia mondială actuală de dimetil-tereftalat — care continuă să fie materia primă principală a fabricării filmelor poliesterice — atinge circa 250 000 t/an.

Pentru obţinerea acidului tereftalic şi a dimetil-tereftalatului, drept materie primă servesc hidrocarburile aromatice obţinute prin procesele de aromatizare a fracţiunilor petroliere (sau izolate ca atare din anumite tipuri de ţiţeiuri) sau din subprodusele de la cocserii (fig. VII. 45).

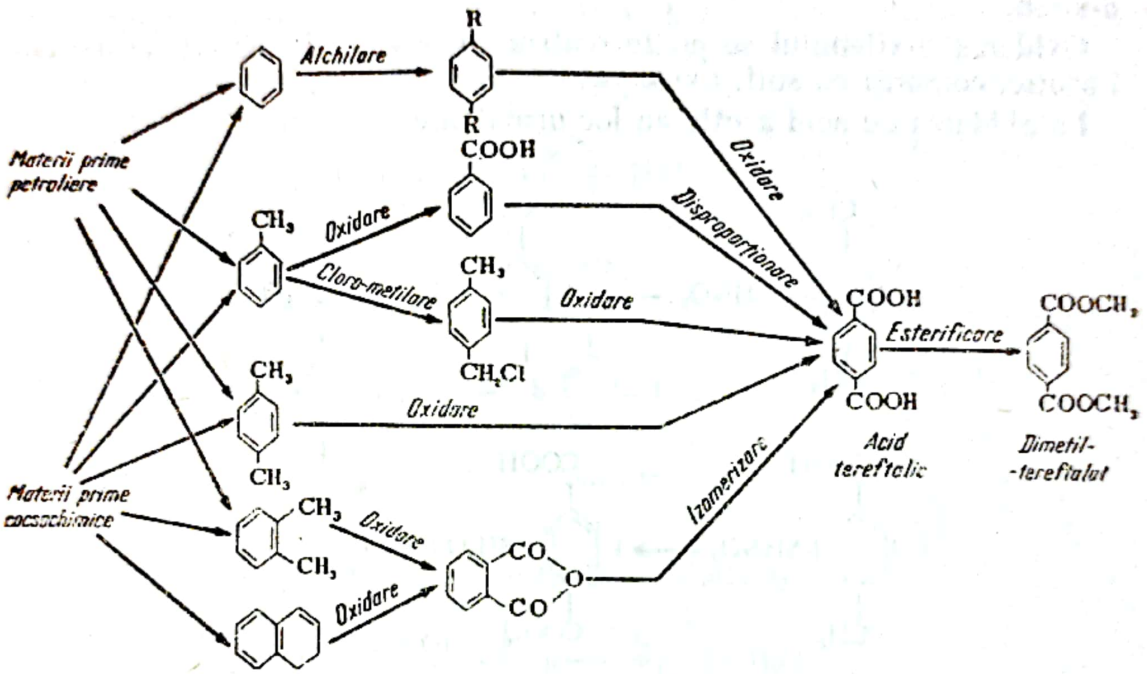


Fig. VII.45. Schema posibilităţilor de obţinere a acidului tereftalic respectiv a dimetil-tereftalatului.

Principala materie primă pentru fabricarea acidului tereftalic şi a dimetil-tereftalatului o constituie *p*-xilenul.

O altă materie primă potenţială este toluenul, în general disponibil în mari cantităţi. Toluenul se poate transforma în acid tereftalic fie prin intermediul acidului benzoic, fie prin cloro-metilare şi oxidare.

p-Dialchil-benzenii, *p*-dietil-benzenul, *p*-diizopropil-benzenul — produşi secundari ai unor reacţii de alchilare cu aplicaţii industriale sau sintetizaţi în mod special — pot constitui, de asemenea, materii prime pentru sinteza acidului tereftalic.

Anhidrida ftalică — provenită din naftalină sau din *o*-xilen se poate izomeriza la acid tereftalic. Astfel, fabricarea acidului tereftalic dispune de

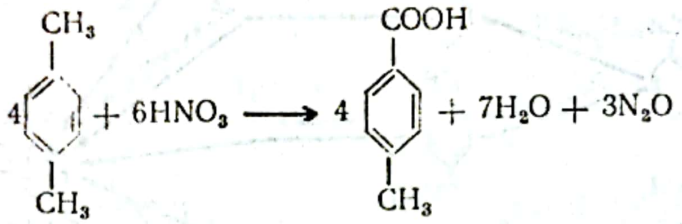
o gamă largă de materii prime economicitatea uneia dintre ele ca şi a procedeului de transformare ulterioară depinzînd de condiţiile locale de ascesibilitate etc.

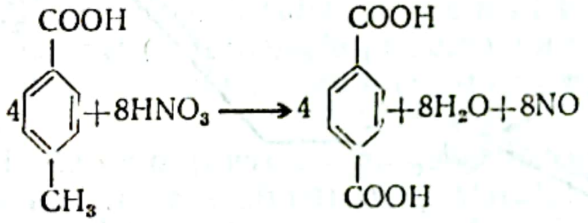
b. Posibilităţi de obţinere.

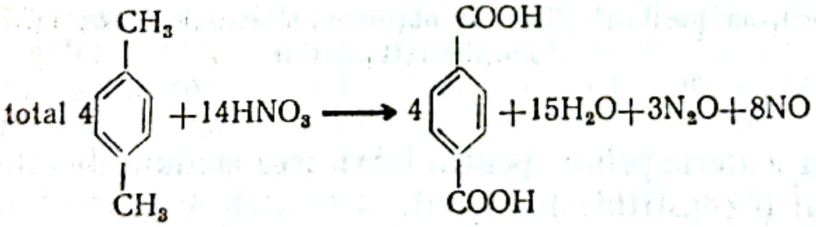
Acidul tereftalic şi dimetil-tereftalatul se obţin pornind în special de la *p*-xilen.

Oxidarea *p*-xilenului se poate realiza cu o serie de agenţi de oxidare: acid azotic, compuşi cu sulf, oxigen etc.

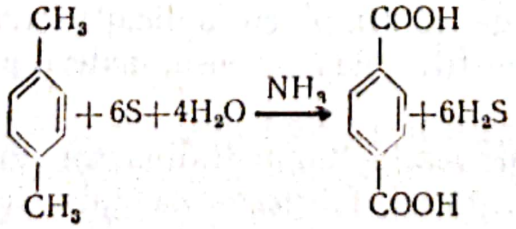
La oxidarea cu acid azotic au loc următoarele reacţii:







p-Xilenul reacţionează cu sulf şi cu un mare exces de apă, în prezenţă de amoniac pentru a da acid tereftalic [1]:



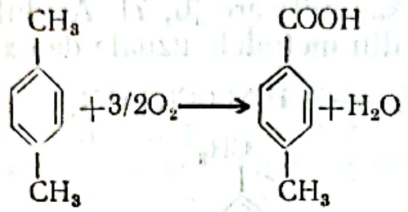
Mai practică este oxidarea cu sulfat de amoniu, conform ecuaţiei:

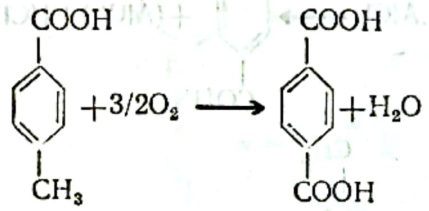
$$C_6H_4(CH_3)_2 + 1{,}5\,(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4\,(COONH_4)_2 + 1{,}5H_2S + 2H_2O + NH_3$$

Prima grupă metil a xilenilor se oxidează relativ uşor, dar se întîmpină greutăţi la oxidarea celei de a doua grupe. Cele mai multe tehnici prevăd oxidarea *p*-xilenului în două trepte.

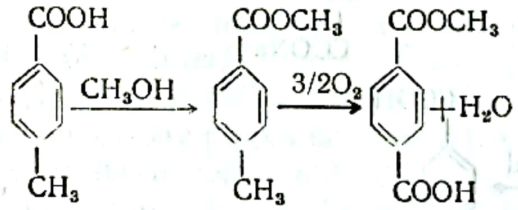
Astfel, la oxidarea cu oxigen (aer), acidul toluic, format intermediar, se transformă în toluat de metil, care se oxidează relativ uşor în monoesterul acidului tereftalic.

Reacţiile care au loc sînt următoarele:





sau



Alţi agenţi chimici cu care se poate realiza oxidarea *p*-xilenului sînt: MnO_2 şi H_2SO_4 în prezenţă de catalizatori (V_2O_5, NH_4VO_3, CrO_3) sau fără catalizatori [2, 3], $KMnO_4$ [4], metodă care poate servi şi la prepararea în laborator, CrO_3 şi H_2SO_4 [5] (Beilstein, 1865).

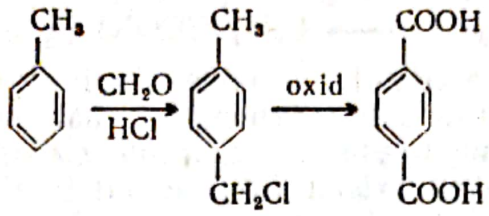
Pentru ţările lipsite de surse de xilen, prezintă interes procedeele care nu pornesc de la *p*-xilen ca materie primă.

Toluenul se obţine în cantităţi mari, atît la cocsificarea cărbunilor, cît şi la aromatizarea benzinelor, iar preţul său este de circa 1/3 din preţul xilenului. Ca atare pot deveni interesante metode de obţinere ale acidului tereftalic bazate pe toluen.

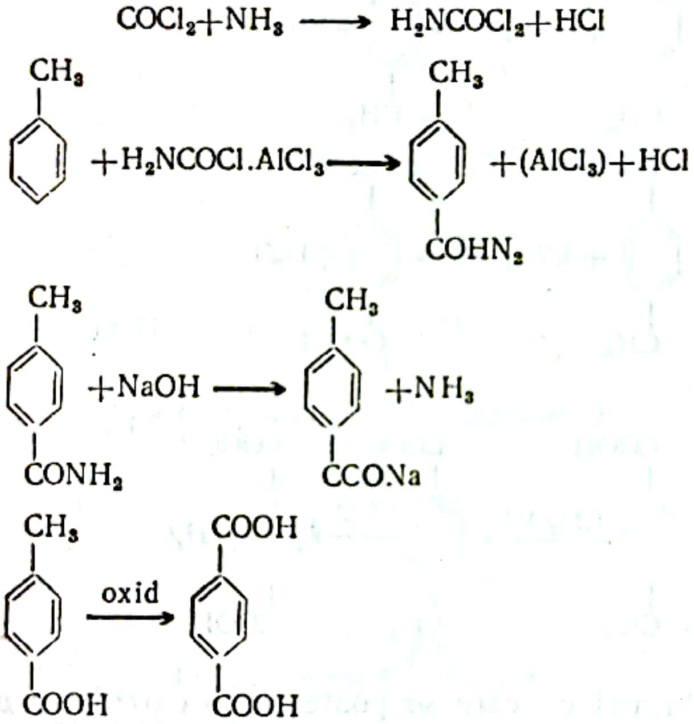
Principalele variante elaborate pe bază de toluen sînt descrise în continuare.

Izomerul *para*-separat prin distilare din amestecul *o*,-*p*-clor-metil-toluen obţinut la cloro-metilarea toluenului cu acid clorhidric şi formaldehidă se

transformă în acid tereftalic prin oxidare:

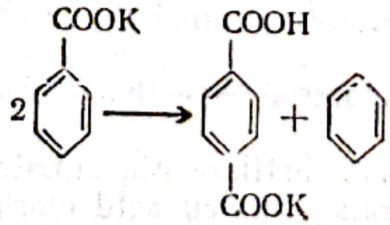


Prin tratarea toluenului cu clorura acidului carbaminic (obţinută prin reacţia dintre fosgen şi amoniac la 480—500°C) în prezenţa clorurii de aluminiu, în diclor-etan, se obţine amida *p*-toluică cu randament de 88—92%, care se transformă în acid *p*-toluic prin saponificare [6, 7]. Acidul *p*-toluic se transformă în acid tereftalic prin una din metodele uzuale de oxidare:



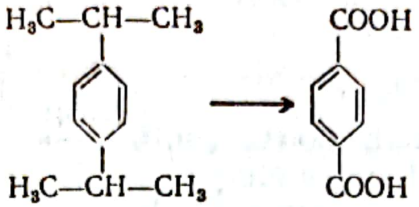
Această metodă aplicată într-o staţie pilot, prezintă avantajul formării exclusive a izomerului *para*. Consumul mare de clorură de aluminiu reduce economicitatea procedeului.

— Prin oxidarea toluenului la acid benzoic şi disproporţionarea benzoatului de potasiu [8—11, 143—146] în prezenţă de catalizatori (săruri de cadmiu) se obţine acid tereftalic (Conrad, 1873):

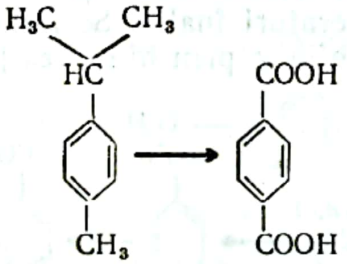


Se poate obţine acid tereftalic direct din benzen, prin reacţie cu carbonat de potasiu în prezenţă de catalizatori de cadmiu şi carbură de aluminiu [12, 13].

Realizabilă tehnic şi aplicată este oxidarea *p*-dialchil-benzenilor, produse secundare ale unor procese de alchilare. *p*-Diizopropil-benzenul obţinut prin alchilarea benzenului cu propilenă se poate oxida la acid tereftalic după schema:



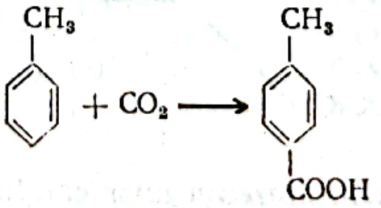
Cimenul (*p*-izopropil-toluenul) care poate fi obţinut din substanţe naturale (ulei de terebentină) sau prin sinteză, prin alchilarea toluenului cu propilenă, se poate oxida, de asemenea, la acid tereftalic:



Alţi *p*-dialchil-benzeni se oxidează, de asemenea, la acid tereftalic: dietil-benzenul [14—16], di-*terţ*-butil-benzenul [17], *p*-*terţ*-butil-toluenul [18], *p*-etil-toluenul [19—21], *p*-metil-stirenul [22].

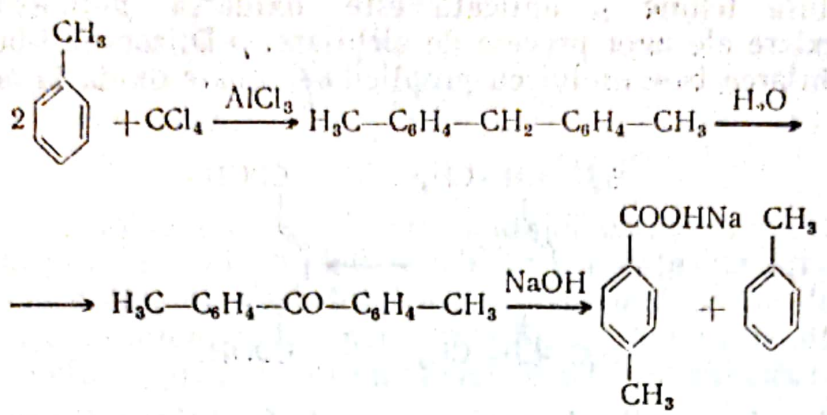
Alte metode de sinteză care pleacă de la toluen prezintă un interes limitat din cauza condiţiilor de lucru neeconomice.

Prin acţiunea bioxidului de carbon asupra toluenului, sub influenţa temperaturilor şi a presiunilor înalte, în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre sau a altui promotor pentru introducerea bioxidului de carbon în molecula organică, se formează acidul *p*-toluic [23—24] care se oxidează apoi la acid tereftalic în mod obişnuit:

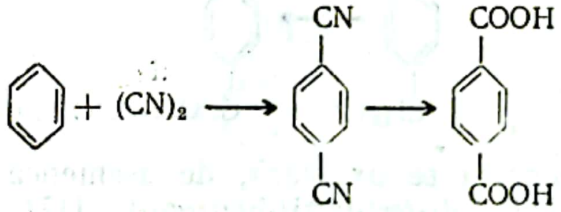


Prin condensarea toluenului cu tetraclorura de carbon în prezenţa clorurii de aluminiu şi hidroliza derivatului clorurat format se obţine *p*-, *p'*-dimetil-

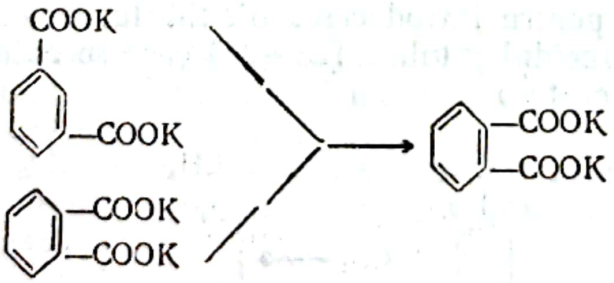
benzofenonă, care se transformă în acid *p*-toluic prin topire cu hidroxid de sodiu [25]:



Transformarea benzenului direct în acid tereftalic este dificilă şi neinteresantă din punct de vedere tehnic. Ea se poate realiza prin condensarea benzenului cu dician la temperaturi înalte. Se formează dinitrilul tereftalic care se transformă în acid tereftalic prin hidroliză [26]:



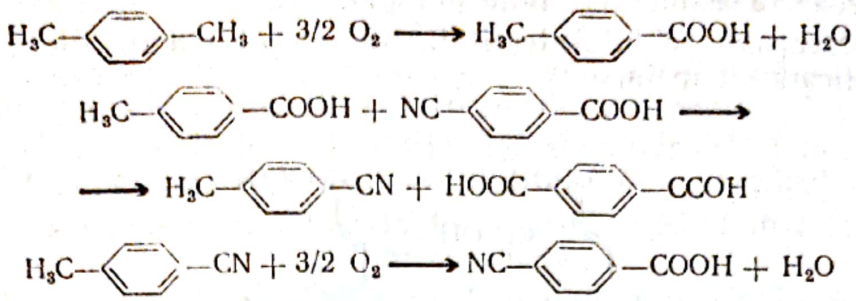
Se obţine acid tereftalic la izomerizarea acidului izoftalic sau *p*-ftalic, sub formă de săruri de potasiu la temperaturi de peste 400°C şi presiune de bioxid de carbon pînă la 150 at:



Reacţia se efectuează în prezenţa unor catalizatori în special săruri de cadmiu şi de zinc.

Există posibilitatea permutării grupei carboxil şi nitril. Pe această cale se obţine acid tereftalic plecînd de la tolunitril, după următoarea succesiune

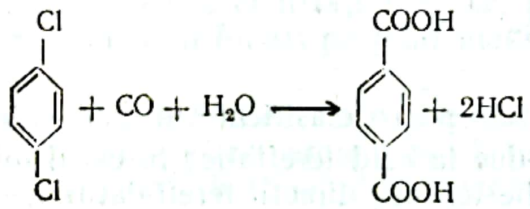
de reacţii:



Procesul este ciclic, grupa NC nedistrugîndu-se, iar tolunitrilul oxidîndu-se uşor la acid carboxilic [27]. Permutarea are loc la 230°C cu un randament de 90%, tolunitrilul distilînd pe măsură ce se formează [28].

În literatura de specialitate sînt descrise numeroase alte sinteze ale acidului tereftalic, pornind de la variate materii prime.

p-Diclor-benzenul se transformă în acid tereftalic printr-o reacţie de carbonilare:



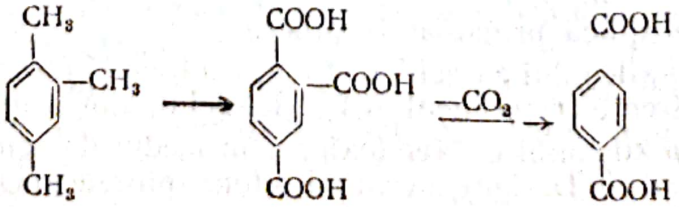
Reacţia are loc la temperaturi (250—350°C) şi la presiuni înalte (109—115at) în prezenţă de catalizatori ca nichel $(Ni)_2$ [29], Cu, Zn [30], Ph_3P_2 [30], carbonili de nichel, de fier, de cobalt [32] în prezenţă de iod, acid clorhidric sau acizi organici [33].

Efectuînd reacţia în prezenţa unui alcool [31], eter [30] sau ester [34] se obţin direct esterii.

În mod asemănător sau prin intermediul compuşilor organo-magnezieni sau a celor cu litiu [35] şi cu bioxid de carbon sau cianuri, se transformă *p*-dibrom-benzenul, *p*-halogen-toluenii [36] şi acizii *p*-halogen-benzoici. Oxidarea unei game largi de substanţe duce la acid tereftalic: mono- sau polihalogen-xileni [37], 4-metil-acetofenonă, aldehidă tereftalică, aldehidă *p*-toluică etc.

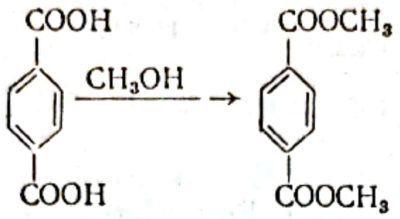
Aceste reacţii prezintă interes limitat din punct de vedere ştiinţific.

Decarboxilarea acidului trimetilic — obţinut prin oxidarea pseudocumenului — poate constitui atît o cale de obţinere a acidului tereftalic cît şi de valorificare a pseudocumenului [38]:



Din deşeurile de fibre poliesterice, prin hidroliză cu apă sub presiune se poate recupera acidul tereftalic pur [39, 40].

Transformarea acidului tereftalic în esterul său metilic se realizează prin esterificare cu metanol:



Esterificarea se poate realiza catalitic la presiune obişnuită sau necatalitic la presiune înaltă eventual în condiţii supracritice.

c. Tehnologie

Procedeele de sinteză pot fi clasificate în două categorii:

— procedee care duc la acid tereftalic; în cazul folosirii drept materie primă a fabricării poliesterilor dimetil-tereftalatului, ele se completează cu o treaptă de esterificare;

— procedee care duc direct la dimetil-tereftalat, cu esterificări intercalate între treptele oxidării, sau simultane.

S-au elaborat numeroase variante dintre care cîteva au găsit aplicare industrială. Aceste variante diferă prin:

— materia primă supusă oxidării (*p*-xilen sau *p*-dialchil-benzen) sau procesului care duce la acid tereftalic (anhidridă ftalică, acid izoftalic, acid benzoic);

— agentul de oxidare (oxigen, acid azotic, compuşi cu sulf etc.);

— sistemul catalitic;

— tehnica aplicată (continuă, discontinuă).

În cele ce urmează se vor analiza succesiv principalele procedee industriale. Trebuie arătat că deşi literatura de brevete este foarte abundentă, lipsesc descrieri de detaliu asupra procedeelor aplicate, asupra aparaturii şi condiţiilor de lucru.

Industrial se aplică următoarele procedee:

— oxidarea *p*-xilenului cu acid azotic într-o treaptă (procedeul Du Pont, ICI) sau în două trepte (procedeul ICI, Richfield), din care prima cu aer;

— oxidarea *p*-xilenului cu aer (oxigen) în mediu de acid acetic (procedeul Amoco — Scientific Design), eventual cetone (procedeul Olin Mathieson);

— oxidarea *p*-xilenului cu compuşi cu sulf (procedeul Oronite);

— oxidarea *p*-diizopropil-benzenului cu aer (procedeul Shell) sau a *p*-cimenului (procedeul BASF);

— oxidarea amestecurilor *p*-xilen-ester *p*-toluic ducînd — după esterificare — direct la dimetil-tereftalat (procedeul Imhausen);

— izomerizarea acidului izoftalic sau a anhidridei ftalice (procedeul Raecke-Henkel), disproporţionarea acidului benzoic (procedeul Mitsubishi).

Numeroase alte firme au variante proprii, diferind însă puţin de cele enumerate.

1) **Obţinerea *p*-xilenului.** Principala materie primă a obţinerii acidului tereftalic şi a esterului său este *p*-xilenul.

În prezent, în întreaga lume, xilenul provine din două surse:

— din benzenul brut rezultat la cocsificarea cărbunilor;

— din concentratele de hidrocarburi aromatice, rezultate la reformarea catalitică a benzinelor.

Deoarece în benzenul brut de cocserie, xilenii sînt în proporţie mică, iar reformarea catalitică produce cantităţi mari de hidrocarburi aromatice cea mai mare parte a *p*-xilenului folosit pe plan mondial este de provenienţă petrochimică.

În unele benzine se găsesc xileni în concentraţii relativ mari, care se separă în extractul de hidrocarburi aromatice obţinut ca produs secundar la fabricarea benzinei de extracţie. Supunînd dezaromatizării o fracţiune de benzină, care fierbe în limite mai înguste, de exemplu între 120 şi 150°C, conţinutul în xileni faţă de totalul hidrocarburilor aromatice, poate creşte pînă la 40%, putîndu-se separa pînă la 100 kg xileni/t benzină.

Dintre aceste două căi posibile, separarea xilenilor preexistenţi în benzine sau reformarea catalitică a aceloraşi bezine şi separarea xilenilor formaţi, cea de a doua cale este mai economică, datorită în primul rînd concentraţiei mai mari în xileni, ceea ce permite separarea pînă la 150 kg xileni/t benzină supusă reformării.

Nu au găsit încă aplicare industrială alte căi de sinteză a *p*-xilenului, cum ar fi aromatizarea unor hidrocarburi de sinteză acetilenice [41—45] sau olefinice ca 2,2,5-trimetil-4-pentenă [46], 2-etil-hexena obţinută din 1-butilenă cu ajutorul catalizatorilor Ziegler [47—48], a ciclooctanului [49], alchilarea benzenului sau a toluenului [50, 51].

Produsul de reformare catalitică obţinut conţine pe lîngă 50—60% hidrocarburi aromatice, parafine şi cicloparafine cu temperaturi de fierbere apropiate. Simpla distilare fiind ineficace, se aplică diferite procedee de separare, cele mai importante fiind:

— extracţia hidrocarburilor aromatice cu glicol, dietilen-glicol (procedeul Udex) sau alţi dizolvanţi şi fracţionarea amestecului de hidrocarburi aromatice extras;

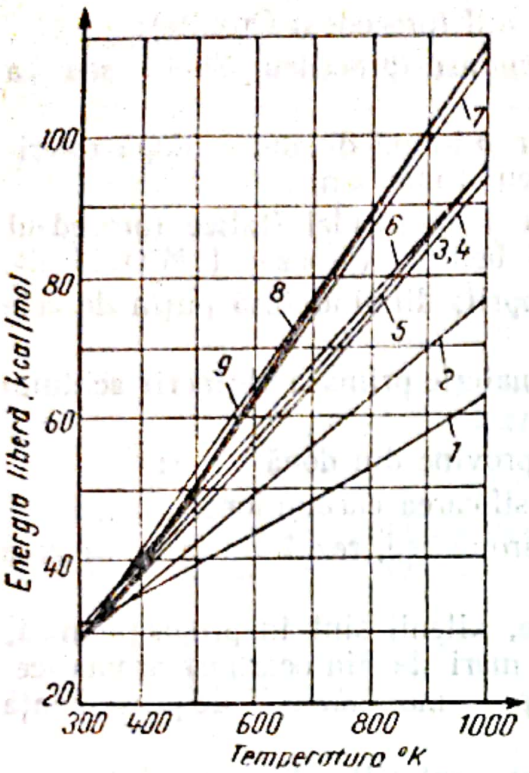


Fig. VII.46. Variaţia energiei libere de formare ale metil-benzenilor în funcţie de temperatură:

1 — benzen; *2* — toluen; *3* — *m*-xilen; *4* — *o*-xilen; *5* — *p*-xilen; *6* — etil-benzen; *7* — 1,2, 4-trimetil-benzen; *8* — 1,3,5 trimetil-benzen; *9* — 1,2,3-trimetil-benzen.

— fracţionarea produsului de reformare în fracţiuni de benzen, toulen şi xilen şi adsorbţia lor pe gel de silice (procedeul Arosorb) urmată de desorbţie şi rectificare.

Pe lîngă aceste procedee cu întrebuinţare largă industrială, aplicaţie limitată au distilarea extractivă cu fenol şi recent procedeul Edeleanu modificat, prin repartiţie între bioxid de sulf lichid şi pentan.

Deşi materia primă şi caracteristicile proceselor de reformare catalitică diferă mult, compoziţia xilenului variază puţin, fiind apropiată de compoziţia de echilibru termodinamic.

Valorile energiei libere de formare ale metil-benzenului izomeri sînt reprezentate în fig. VII. 46, din care rezultă că cel mai stabil izomer C_8 este *m*-xilenul. În tabela VII. 39 sînt date compoziţiile la echilibru, în % mol, ale amestecurilor de izomeri C_8 la diferite temperaturi [52].

Pentru separarea *p*-xilenului, amestecul de izomeri trebuie răcit la o temperatură cît mai joasă, însă superioară temperaturii de începere a separării eutecticului, *m*-, *p*-xilen.

Dacă fracţiunea *m*-, *p*-xilen a fost separată în limite strînse prin distilare (cu un conţinut foarte mic în etil-benzen şi practic fără *o*-xilen) temperatura de congelare se menţine puţin sub —50°C, la —54°C începînd să cristalizeze eutecticul *m*-, *p*-xilen.

Tabela VII. 39

Compoziţiile la echilibru ale amestecurilor de izomeri C_8, la diferite temperaturi absolute, în % mol

Temperatura °K	*m*-Xilen	*p*-Xilen	*o*-Xilen	Etil-benzen
350	57,54	23,78	17,60	1,08
500	52,79	23,17	20,37	3,67
600	50,12	22,38	21,58	5,92
700	47,80	21,49	22,37	8,34
800	45,75	20,60	22,85	10,80
900	43,92	19,76	23,12	13,20
1000	42,27	18,90	23,26	15,48

Scanned with OKEN Scanner

Dacă amestecul de izomeri aromatici C_8 se supune integral congelării, fără a se îndepărta etil-benzenul, *o*-xilenul şi urmele de toluen, eutecticul apare la temperaturi mai joase şi separarea *p*-xilenului poate fi efectuată la temperaturi de —70°C, sau mai jos.

Prin răcirea amestecului de xileni, temperatura de saturaţie a *p*-xilenului se atinge înainte de a atinge valorile de saturaţie pentru *o*-şi *m*-xilen. În consecinţă se va separa *p*-xilen pur, pînă începe să precipite următorul izomer, *o*-xilenul ca un eutectic binar, apoi la răcire ulterioară şi *m*-xilenul ca eutectic ternar. În absenţa *o*-xilenului, operaţiile sînt limitate de formarea eutecticului *p*,*m*-xilen, cu 12% *p*-xilen şi cu temperatura de topire de— 52,5°C. Recuperarea maximă a *p*-xilenului este de 65%. Pe acest principiu se bazează cele mai multe instalaţii industriale.

o-Xilenul poate fi separat prin distilare, atît înainte, cît şi după separarea prin congelare a *p*-xilenului. Dacă nu se îndepărtează înainte de răcire, prezenţa sa ca diluant cu temperatura de topire joasă face să se poată recupera cu circa 3,5% mai mult *p*-xilen, dar, cu o creştere pînă la 10% a costului operaţiilor, ca urmare a manipulării unor volume mai mari. Din instalaţia a cărei schemă este reprezentată în fig. VII. 47 [53] se separă *p*-xilen prin cristalizare în două trepte. Din prima treaptă la —70°C se obţine un *p*-xilen de 80%,

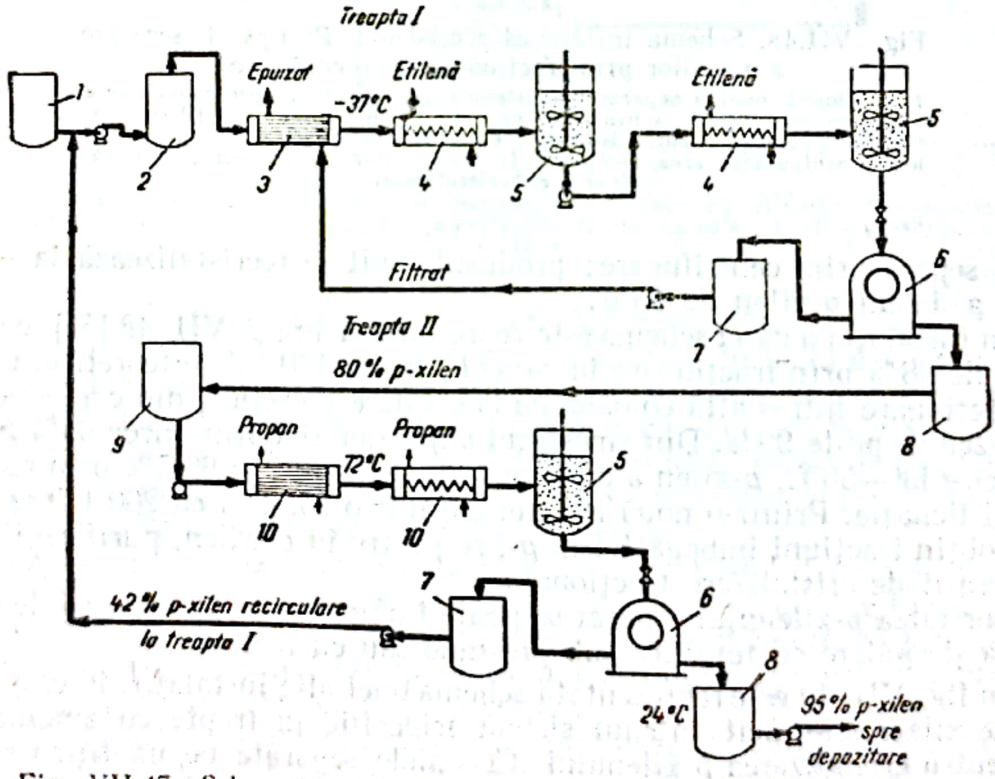


Fig. VII.47. Schema instalaţiei procedeului Humble pentru separarea *p*-xilenului:

1 — rezervor pentru xileni bruţi; *2* — uscător; *3* — schimbător de căldură; *4* — schimbător de căldură cu etilenă; *5* — rezervor; *6* — centrifugă; *7* — rezervor pentru filtrat; *8* — vas de topire; *9* — rezervor pentru alimentare; *10* — schimbătoare de căldură cu propan.

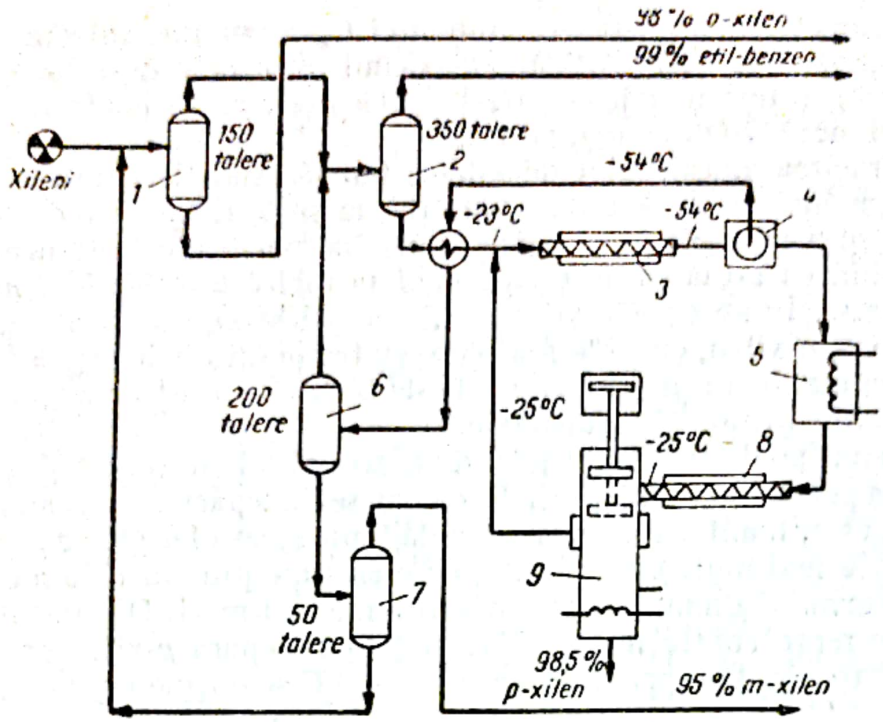


Fig. VII.48. Schema instalaţiei procedeului Philips de separare a xilenilor prin fracţionare şi cristalizare:

1 — coloană pentru separarea *o*-xilenului; *2* — coloană pentru separarea etil-benzenului; *3* — schimbător de căldură cu etilenă; *4* — filtru rotativ; *5* — rezervor pentru topitură; *6* — coloană de fracţionare; *7* — coloană pentru separarea *m*-xilenu'ui; *8* — răcitor cu amoniac; *9* — coloană de cristalizare.

care se separă prin centrifugare; produsul topit se recristalizează la —17°C pentru a da un *p*-xilen de 95%.

În instalaţia a cărei schemă este reprezentată în fig. VII. 48 [54] se obţine *p*-xilen de 98% prin fracţionare într-o coloană cu 150 talere teoretice, urmată de o fracţionare într-o altă coloană cu 350 talere teoretice, din care se obţine etil-benzen de peste 99%. Din amestecul *m*,*p*-xilen se obţine circa 65% *p*-xilen prin răcire la —50°C, *p*-xilen a cărei puritate se ridică la 99,5% prin recristalizare şi licuaţie. Printr-o nouă fracţionare într-o coloană cu 200 talere teoretice se obţin fracţiuni îmbogăţite în *p*-, respectiv în *m*-xilen, purificabile prin noi operaţii de cristalizare fracţionată.

Puritatea *p*-xilenului separat se poate îmbunătăţi prin operaţii de topire parţială şi spălare cu topitură sub presiune sau cu metanol.

În fig. VII. 49 este reprezentată schema unei alte instalaţii, în care amestecul de xileni este răcit într-un sistem frigorific în trepte cu amoniac-etilenă pentru cristalizarea *p*-xilenului. Cristalele separate pe un filtru rotativ sînt topite şi amestecate cu solă răcită pentru purificare. Amestecul de cristale-solă este centrifugat şi după retopire cu apă caldă, *p*-xilenul este îndepărtat. Se ating purităţi de 98,5—99%, cu numai două trepte de cristalizare. Randamentul se apropie de cel teoretic [55].

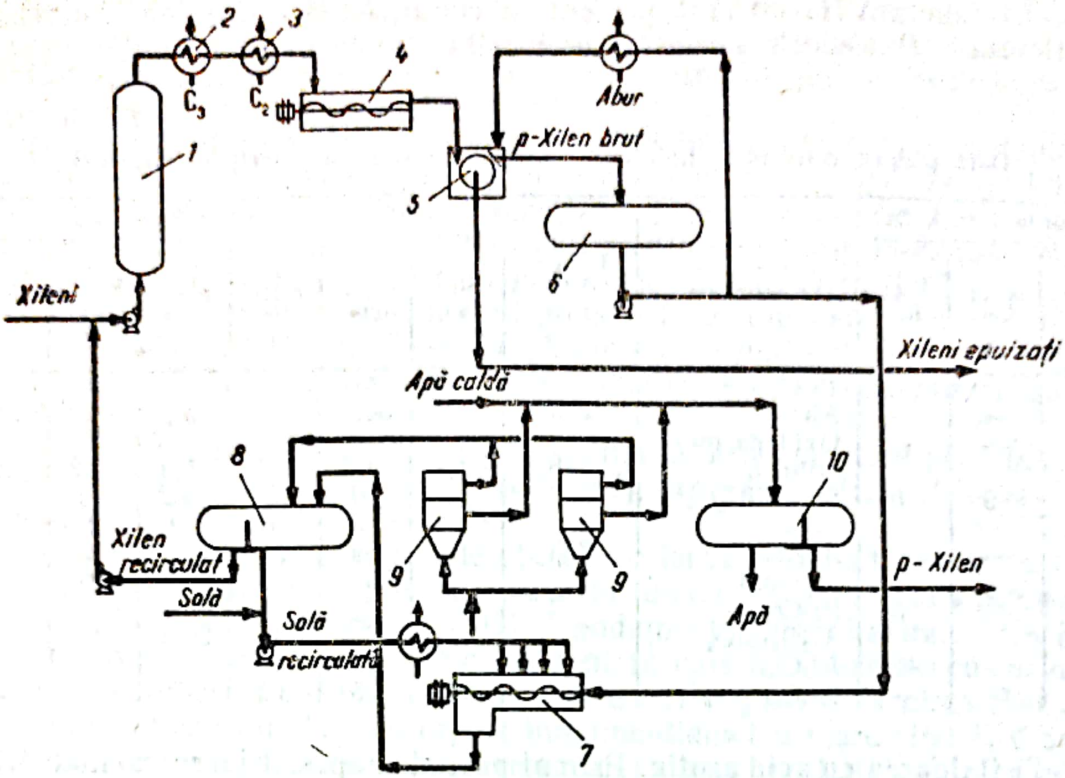


Fig. VII.49. Schema instalaţiei procedeului Antar-Hydrocarbon Research pentru separarea *p*-xilenului:

1 — coloană de uscare; *2* — răcitor cu propan; *3* — răcitor cu etilenă; *4* — amestecător; *5* — filtru rotativ; *6* — rezervor; *7* — amestecător-răcitor cu sodă; *8*, *10* —separatoare; *9* — centrifuge.

Încercările de ameliorare a recuperării *p*-xilenului, limitate de formarea de eutectice, se bazează pe utilizarea drept diluant în locul *o*-xilenului sau a etil-benzenului a tetraclorurii de carbon [56], care formează un amestec ternar tetraclorură de carbon-*p*-xilen-*m*-xilen cu numai 1% *p*-xilen, extracţia *m*-xilenului cu complecşi ai acidului fluorhidric [57] sau prin sulfonare [58], clatrare [59], fără a se obţine rezultate economice din cauza coroziunii accentuate, a consumului mare de frigorii etc.

Cantitatea de *p*-xilen prezentă în xilenul brut fiind limitată, după separare rămîn cantităţi mari de *m*-xilen, pentru care cererea este redusă. Există posibilitatea valorificării sale pentru sinteza de acid tereftalic prin oxidarea şi izomerizarea acidului izoftalic la acid tereftalic, izomerizarea prealabilă la *p*-xilen, separarea şi oxidarea acestuia.

Izomerizarea *m*-xilenului se conduce fie în fază lichidă cu clorură de aluminiu la 90—120°C, fie în fază de vapori pe diferiţi catalizatori, în general silicaţi de aluminiu naturali sau sintetici, la o temperatură de circa 450°C. Evident, se obţin amestecuri complexe, care conţin cantităţi de *p*-xilen apropiate de valoarea de echilibru termodinamic de circa 19% şi cu conversii pînă la 60%.

În tabela VII. 40 sînt prezentate condiţiile şi rezultatele izomerizării *m*-xilenului. Procedeele se aplică industrial.

Tabela VII. 40

Date asupra conversiei hidrocarburilor aromatice cu diferiţi catalizatori

Materia primă, %			Catalizatorul	Temperatura °K	Produse rezultate, %					
m-Xilen	*p*-Xilen	*o*-Xilen			Toluen	*m*-Xilen	*p*-Xilen	*o*-Xilen	Etilbenzen	Trimetilbenzen
100	—	—	$AlCl_3$	373	7	54,1	20,3	9,3	urme	5
96	—	—	Oxid de molibden	778	4,1	74,2	15,3	5,3	5,2	2,4
84	9	5	SiO_2—Al_2O_3	1 223	1	60	18,4	9,2	11,5	—
						83	6	9	2	—
94	—	6	Argilă	723		60	15	19	6	—
			activată			58	16	20	6	—
95	—	5	Pt-Cr_2O_3-Al_2O_3-SiO_2	723		56,6	20,2	20,3	2,9	—
100	—	—	Al_2Cl_6	333	4	77	12	2		5
100	—	—	Al_2Cl_6	412	22	35	12	9		22

2) **Oxidarea cu acid azotic.** Primul procedeu aplicat pe scară industrială pentru obţinerea acidului tereftalic, a fost oxidarea cu acid azotic. Acest procedeu continuă şi astăzi să dea o parte însemnată din producţie, dar este pe cale să fie înlocuit cu alte procedee care duc la un produs mai pur şi în condiţii mai economice.

Prima grupă metil a *p*-xilenului se oxidează relativ uşor. S-a constatat că acidul azotic oxidează relativ uşor *p*-xilenul pe un interval destul de larg de concentraţii. Produsul de oxidare conţine 34% greut. grupe COOH, ceea ce corespunde unei formări în cantităţi mici de acid tereftalic; ridicarea concentraţiei acidului duce la intrarea de grupe NO_2 în moleculă şi la oxidări mai avansate [60].

Este necesară introducerea continuă a acidului azotic în amestecul de reacţie. Viteza de nitrare creşte o dată cu creşterea concentraţiei în acid azotic; din această cauză, concentraţia sa trebuie menţinută la un nivel scăzut, căutînd să se evite excesul de acid.

Pentru asigurarea unei oxidări mai rapide decît nitrarea, temperatura şi presiunea trebuie menţinute înalte.

Creşterea presiunii, în special, conduce la scăderea cantităţii produşilor de nitrare secundari [61].

Dacă oxidarea are loc la temperaturi joase, sub 130°C, se formează acid *p*-toluic şi numai cantităţi foarte mici de acid tereftalic [62]. Folosirea unei temperaturi mai înalte (peste 150°C), în general în jur de 200°C şi a unor presiuni destul de înalte pentru a menţine o fază lichidă (14—50 at), are ca urmare formarea de acid tereftalic [62—65], cu randamente mari (83—88%).

Produsul este impurificat cu nitro-derivaţi. O temperatură mai înaltă decît 230°C nu este indicată, deoarece provoacă degradarea acidului tereftalic.

Concentraţia acidului azotic poate varia între 15 şi 70% şi este de obicei de 25÷30%.

Unele procedee prevăd oxidarea *p*-xilenilor în două trepte cu randamente bune [66]; cînd în a doua treaptă s-a atins o conversie de 25% în acid tereftalic, aspectul masei se modifică şi reacţia se încetineşte; acest inconvenient poate fi eventual evitat prin folosirea unui mediu de reacţie inert (ulei mineral) [13]. Cu acid azotic se pot oxida şi amestecurile de xileni [60].

Variantele industriale ale acestui procedeu constau în:

— oxidarea cu HNO_3 25—40% (2,4-mol/mol *p*-xilen) la 200-230°C, la presiuni de 14—28 at timp de 30 min (procedeul Du Pont) cu randament global de 87,2% [64];

— oxidarea la 150—250°C cu HNO_3 pînă la 50%, presiuni pînă la 50 at (procedeul ICI) şi randament pînă la 88% [67], procedeu aplicat şi la oxidarea cimenului.

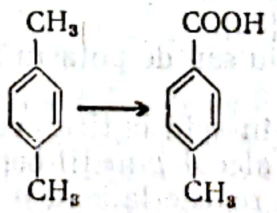
În două trepte, se practică de obicei oxidarea la acid toluic cu aer, la 130—140°C şi 10—15 at, în prezenţa sărurilor de cobalt şi oxidarea ulterioară la 150—250°C cu HNO_3 între 10—60%. Randamentul global atinge 92% [68].

Variantele discontinue menţionate sînt în curs de înlocuire cu variante continue. Se practică oxidarea *p*-xilenului cu HNO_3 15% la circa 250°C şi 100 at în reactoare tubulare cu raport lungime-diametru mare (16 : 1) dispuse în fascicule orizontale. Prima zonă a reactoarelor este încălzită pentru a aduce componentele la temperatura de reacţie, iar restul este răcit pentru a prelua căldura de reacţie. Concentraţia finală a acidului azotic este de circa 3% şi din ea, după detentă şi răcire la presiune atmosferică, cristalizează acidul tereftalic cu o puritate de 94—95%. Oxizii de azot degajaţi la detentă se captează şi se reoxidează.

Oxidarea cu acid azotic se aplică şi altor *p*-dialchil-derivaţi, cum şi amestecurilor de xileni.

3) **Oxidarea cu aer.** Calea de oxidare a xilenilor cu aer este interesantă datorită agentului de oxidare, care este ieftin şi pentru care costă doar comprimarea.

În condiţiile obişnuite, oxidarea *p*-xilenului în fază lichidă se opreşte la acid toluic:



cea de a doua grupă metil fiind mai greu de oxidat.

Alături de acid *p*-toluic se formează de obicei şi cantităţi mici de acid tereftalic, care precipită. Prin separarea acidului tereftalic format, continuu

sau discontinuu, şi prin recircularea lichidului mamă se poate mări eventual conversia la acid tereftalic, dar condiţiile tehnice şi economice nu sînt favorabile. De aceea se prevede o a doua treaptă de oxidare la acid tereftalic în condiţii mai severe sau alegerea unor condiţii (sistem catalitic, dizolvant) în care oxidarea duce direct la acid tereftalic. În unele procedee, oxidarea cu aer la acid toluic constituie treapta întîi şi este urmată de oxidarea cu acid azotic.

Oxidarea *p*-xilenului cu aer se realizează în fază lichidă la 130—150°C şi presiune suficientă pentru a menţine faza lichidă şi a împiedica antrenarea unei cantităţi prea mari de xilen în fazele evacuate. Drept catalizator se folosesc în general săruri (naftenat, toluat, acetat etc.) de cobalt [70—72], dar se propun de asemenea, sărurile multor alte metale grele: Mn, Pb, Cr, Ni, Ca, Ba, Fe şi chiar Cu, deşi se pare că prezenţa cuprului inhibă reacţia [73]. Folosirea promotorilor scurtează mult perioada de inducţie; se propun anhidrida acetică [74], tetraclorura de carbon.

Se foloseşte şi oxigen pur în locul aerului [76—81]; catalizatorii şi condiţiile de lucru sînt aceleaşi ca şi în cazul folosirii aerului. La 170°C, reacţia devine explozivă.

Pentru oxidarea cu aer la 137°C [82], viteza de formare a acizilor *p*-toluic şi tereftalic este reprezentată în fig. VII. 50. Formarea acidului tereftalic începe după o perioadă lungă de inducţie şi este încetinită destul de repede. Dacă se introduc cantităţi mici de acid *p*-toluic la începutul oxidării, randamentul în acid tereftalic rămîne constant. Aceasta indică că viteza de formare a acidului tereftalic nu depinde de concentraţia acidului toluic în amestecul de reacţie.

Un rol important în intensificarea oxidării îl are viteza introducerii oxigenului în amestecul de reacţie şi concentraţia acidului în amestecul gazos. Mărirea vitezei de introducere a oxigenului la un moment dat conduce la o mărire a randamentului produselor de oxidare (fig. VII. 51).

Dacă concentraţia stearatului de cobalt este de 0,05% sau mai mare, viteza de oxidare este proporţională cu concentraţia acidului în amestecul de reacţie gazos. Gradul reacţiei faţă de acid este de 0,83.

Mărirea concentraţiei catalizatorului peste valoarea optimă (0,07%), duce la o creştere a perioadei de inducţie. Aceasta este cu atît mai mare cu cît este mai mare cantitatea de catalizator în amestecul de reacţie şi cu cît este mai mică presiunea parţială a acidului şi temperatura.

Pentru obţinerea catalizatorilor acestui proces este utilă folosirea fracţiunilor de acizi C_7 — C_9 [83].

Prezenţa ionilor de amoniu sau de potasiu în catalizator nu influenţează practic viteza de oxidare.

Cînd se oxidează *p*-xilen în acid butiric cu acetaţi de cobalt şi mangan drept catalizatori se formează alcool *p*-metil-benzilic şi aldehida respectivă, care în continuare sînt oxidate repede la acid *p*-toluic [84].

Intermediarul — acidul *p*-toluic — este oxidat mai departe printr-un mecanism similar, dar prezenţa *p*-xilenului este necesară. Intermediarii, cu excepţia acidului *p*-toluic, sînt prezenţi numai în cantităţi foarte mici, iar reacţiile secundare nu prezintă importanţă în acest caz.

Scanned with OKEN Scanner

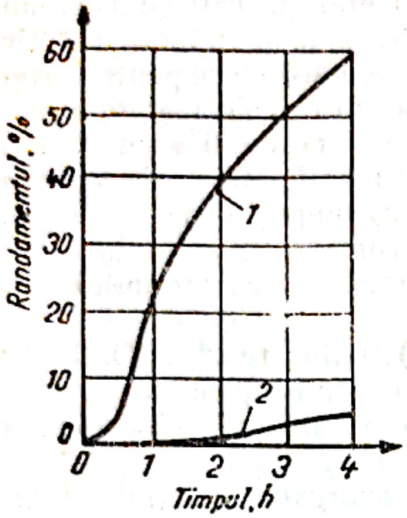


Fig. VII.50. Variaţia randamentului în funcţie de timp la oxidarea cu aer, la 137°C, a *p*-xilenului:
1 — acid *p*-toluic; *2* — acid tereftalic.

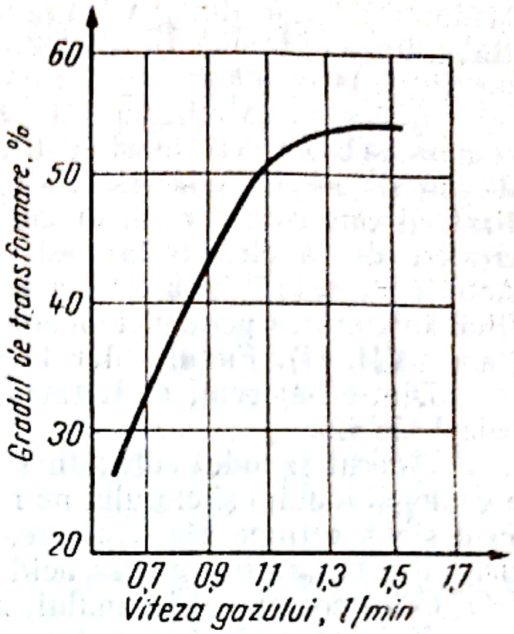


Fig. VII.51. Variaţia gradului de transformare a *p*-xilenului în funcţie de viteza de introducere a oxigenului.

Oxidarea *p*-xilenului poate fi reprezentată prin următoarele trepte: *p*-xilen $\xrightarrow{k_1}$ acid *p*-toluic $\xrightarrow{k_2}$ acid tereftalic.

Compoziţia amestecului de reacţie poate fi calculată ca funcţie de temperatură din următoarea relaţie:

$$\frac{[p\text{-xilen}]}{[p\text{-xilen}]_0} = e^{-k_1 t}$$

$$\frac{[\text{acid tereftalic}]}{[p\text{-xilen}]_0} = 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}$$

şi

$$\frac{[\text{acid toluic}]}{[p\text{-xilen}]_0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

Valoarea lui k_1 este 0,07, iar a lui k_2 de 0,007.

Un calcul similar poate fi aplicat pentru *p*-diizopropil-benzen.

Cînd *p*-xilenul (sau *p*-izopropil-benzenul) este oxidat rezultă o conversie de 20—30% în acid tereftalic, produsul rămas fiind acid *p*-toluic (sau acid izopropil-benzoic). Nu se va forma o cantitate mai mare de acid tereftalic deoarece *p*-xilenul (sau *p*-diizopropil-benzenul) va fi complet consumat. Acest lucru a fost experimentat în scopul transformării acidului *p*-toluic. Experienţele trebuie efectuate continuu, astfel încît viteza de formare a

acidului *p*-toluic din *p*-xilen să fie egală cu viteza de formare a acidului tereftalic din acid toluic. În acest scop, raportul hidrocarbură : acid toluic trebuie menţinut la o valoare de aproximativ 0,1.

Adăugînd catalizatorului pe lîngă sarea de metal tranziţional şi un compus cu brom, reacţia îşi modifică desfăşurarea. Perioada de inducţie practic dispare şi conversiile la acizi ftalici cresc foarte mult, cu deosebire pentru catalizatorii care conţin mangan sau cobalt, cu care se obţin cele mai sensibile creşteri, de la circa 5 la peste 75% cu mangan şi la peste 50% cu cobalt. Activitatea catalitică a celorlalte metale este puţin modificată, mai aparentă fiind înlăturarea perioadei îndelungate de inducţie a compuşilor cu molibden (tabela VII. 41). Fierul chiar în urme, are o puternică acţiune inhibitoare.

Dintre halogeni, activitatea catalitică este caracteristică bromului (tabela VII. 42).

Fluorul şi iodul sub formă de ioni (F^- şi J^-) inhibă reacţia. Derivaţii organici ai iodului şi clorului nu influenţează oxidarea, în timp ce ionii de clor au o slabă acţiune acceleratoare, ridicînd puţin conversia în acid ftalic (la circa 10%) şi sensibil cea în acid toluic (la peste 60%).

Orice compus al bromului, atît organic cît şi anorganic, parţial solubil în mediul de reacţie, îmbunătăţesc activitatea catalitică a ionilor de mangan. Activitatea cea mai bună o prezintă ionii de bromură, indiferent de cationi, ridicînd conversia în acizi ftalici de la circa 5 la peste 75%. O activitate foarte bună prezintă şi bromaţii (v. tabela VII 42.) [85].

Dintre bromurile organice, derivaţi stabili ca α-brom-naftalina prezintă o activitate bună, conversia în acizi ftalici crescînd la circa 60%.

Ionii de brom, introduşi sub formă de bromură de amoniu, suferă rapid transformări în decursul reacţiei.

Urmărirea formării acizilor toluici şi ftalici arată că acidul toluic apare imediat după începerea reacţiei şi concentraţia sa creşte rapid pînă la o limită corespunzătoare conversiei de 50—55%. La o anumită concentraţie

Tabela VII. 41

Activitatea catalitică a diferitelor metale asupra conversiei[1])

Catalizatorul				Conversia, %	
Componenta I	10^3 mol	Componenta II.	10^3 mol	Acid *p*-toluic	Acid tereftalic
Acetat de cobalt	2,9	—	—	41	4,8
Acetat de mangan	2,9	—	—	40,8	7,3
Molibdat de amoniu	2,9	—	—	—[2])	—[2])
Acetat de cobalt	1,45	—	—	45	9,4
Acetat de cobalt	2,9	Bromură de amoniu	4,5	28,5	52,2
Acetat de mangan	2,9	Bromură de amoniu	4,5	9,3	74,3
Molibdat de amoniu	2,9	Bromură de amoniu	4,5	12,7	2,5

[1]) 0,38 mol *p*-xilen; 0,83 mol acid acetic; 20 at, 180°C.
[2]) Perioada de inducţie, peste 2 h.

Tabela VII.42

Activitatea catalitică a diferiţilor halogeni asupra conversiei [1])

Compusul cu halogen	10^3 mol	Conversia, %	
		Acid *p*-toluic	Acid tereftalic
Fluorură de amoniu	4,5	—[2])	—[2])
Clorură de amoniu	4,0	61,5	10
Clor-benzen	4,0	38	4,6
Clorură de benzil	4,0	34,6	5,8
Bromură de amoniu	4,5	9,3	74,3
Iodură de amoniu	4,5	—[3])	—[3])
Iod-benzen	4,5	38,6	4,6
Bromură de amoniu	4,5	9,3	74,3
Bromat de potasiu	4,5	30,6	52,2
Bromură de *n*-butil	4,5	59	26,5
Brom-benzen	4,5	45,4	14,5
α-Brom-naftalină	4,5	23,4	57

[1]) 0,38 mol *p*-xilen; 0,83 mol acid acetic; $2,9 \cdot 10^{-3}$ mol acetat de mangan; 180°C, 20 at.

[2]) Nici o transformare după 4 h.

[3]) Nici o transformare după 1,5 h.

în acid toluic începe formarea acizilor ftalici, a căror concentraţie creşte rapid spre valorile finale date de conversiile respective (fig. VII.52).

La înlocuirea a 20% din cobalt cu mangan, viteza de oxidare creşte de patru ori datorită acţiunii sinergetice [86].

Vitezele relativ scăzute, observate în absenţa unuia sau altui ion de catalizator, arată că efectul catalitic al ionilor de bromură şi cobalt (împreună)

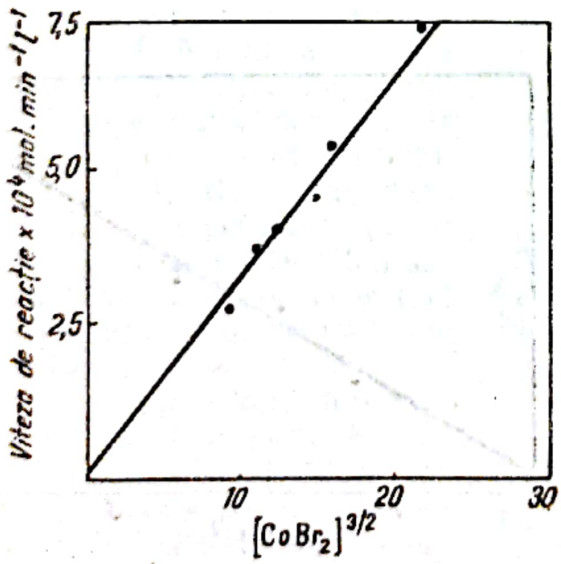


Fig. VII.52. Dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia bromurii de cobalt, la 130°C.

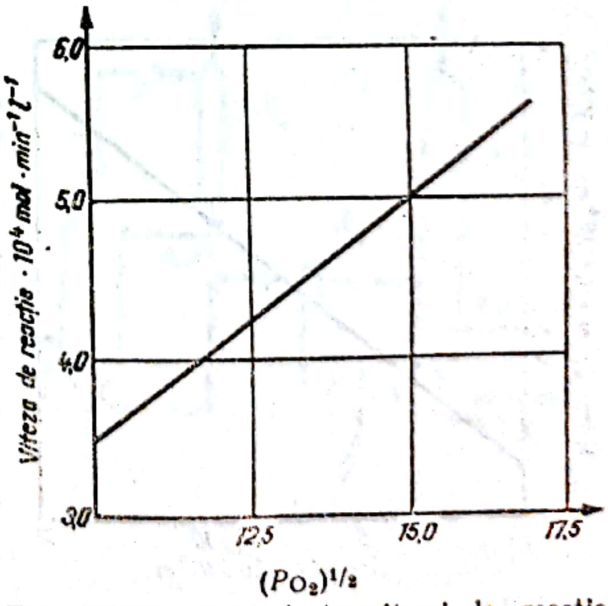


Fig. VII.53. Dependenţa vitezei de reacţie de presiunea parţială a oxigenului.

este mult mai important decît efectul catalitic al fiecăruia dintre ionii care acţionează separat.

În cazul oxidării în aceste condiţii a acidului *p*-toluic [86], viteza foarte mare iniţială cuprinde mai mult de 3% din oxidarea totală şi apoi descreşte ducînd la o absorbţie liniară. Partea liniară s-a luat ca viteză a oxidării putînd fi reprodusă în mod uzual cu o eroare de mai puţin de $\pm$ 5%.

Rezultatele transcrise în fig. VII.53 arată că viteza de oxidare depinde de pătratul rădăcinii presiunii parţiale a oxigenului în intervalul 128—265 cm Hg. Concentraţia de catalizator utilizată a fost de $2{,}20 \times 10^{-3}$ n.

Vitezele relativ mici, observate în absenţa unui sau a altui ion de catalizator (fig. VII.54 şi VII.55) arată că mecanismul reacţiei comportînd ioni de bromură şi cobalt, împreună este mult mai important decît mecanismele care explică efectul catalitic al fiecăruia dintre ioni acţionînd singuri. Astfel, în afara intervalului de valori descrise în partea anterioară, rezultatele pot fi combinate ca o ecuaţie de viteză:

$$-dO_2/dt = k\ [Co_{II}]\ [NaBr]^{1/2}\ [O_2]^{1/2}$$

Dependenţa vitezei de $[NaBr]^{1/2}$ se menţine numai pentru $[NaBr]/[Co_{II}] < 2$ şi devierile pentru valorile mai mari ale raportului sînt probabil legate de starea de ioni cobalt complecşi.

Ecuaţia poate fi scrisă de asemenea sub forma:

$$-dO_2/dt = (k_1^{1/2} \cdot k_4/k_6^{1/2})\ [Co_{II}]\ [HBr]^{1/2}\ [O_2]^{1/2}$$

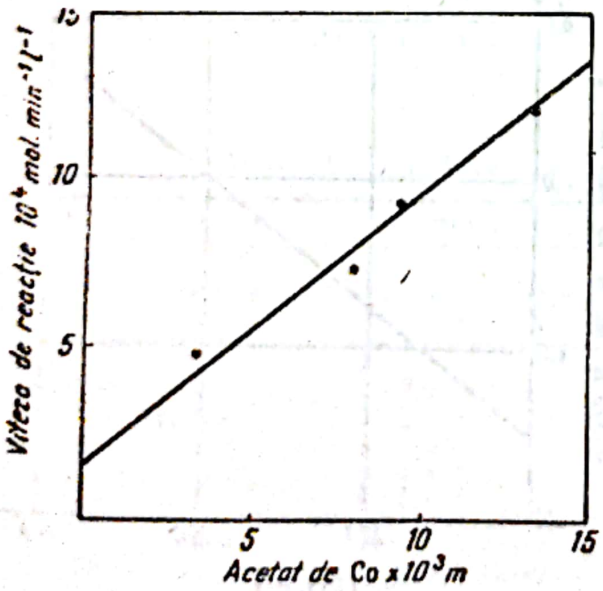


Fig. VII.54. Efectul concentraţiei cobaltului II asupra vitezei de reacţie.

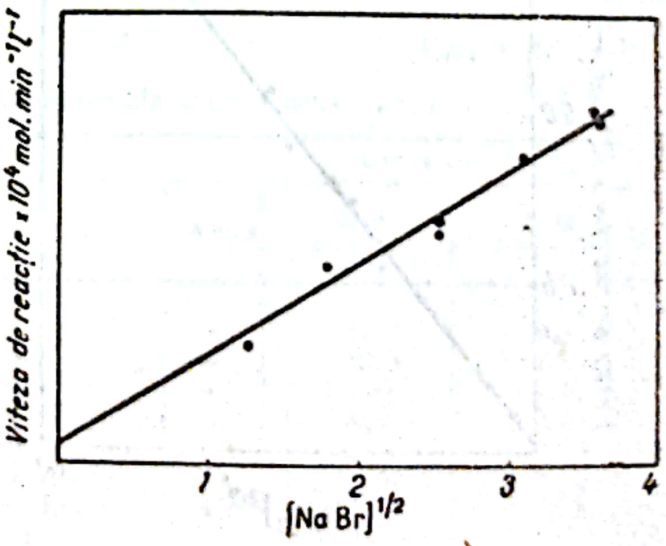


Fig. VII.55. Dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia NaBr.

unde k_1 este constanta vitezei reacţiei:

$$HBr + O_2 \xrightarrow{k_1} Br. + H_2O$$

k_4 — constanta vitezei reacţiei:

$$\Phi'CH_2OO\cdot + Co_{II} \xrightarrow{k_4} \Phi'CHO + OH^- + Co_{III}$$

iar k_6 pentru reacţia:

$$2\Phi'CH_2OO\cdot \xrightarrow{k_6} \Phi'CH_2OO\cdot + \Phi'CH_2.$$

$\Phi' = COOH—C_6H_4$.

Tehnologia obţinerii pe această cale a acidului tereftalic cuprinde oxidarea discontinuă sau continuă a *p*-xilenului în acid acetic, în prezenţa catalizatorilor (săruri de mangan şi bromură de amoniu). Oxidarea are loc la sub 20—25 at şi la 250—270°C; produsul final de reacţie este o masă care conţine acid tereftalic în suspensie. Acest amestec se trece la separare, prin filtrare sub presiune. Se recuperează acidul acetic, impurificat cu catalizator, produşi de oxidare etc. şi care conţin parţial apă de reacţie. După distilare, acidul acetic se reintroduce la reacţie (fig. VII.56).

Acidul tereftalic, din care s-a îndepărtat prin uscare acidul acetic, este trecut la unul din sistemele de purificare descris la pag. 889.

Procedeul se aplică pe scară industrială atît pentru *p*-xilen, cît şi pentru *p*-dietil-benzen şi *p*-diizopropil-benzen.

Problema principală a acestui procedeu o constituie coroziunea. Acidul acetic, la temperaturile necesare procesului, este foarte corosiv. Pe de altă parte, fierul este inhibitor al reacţiei de oxidare. Pentru aceste considerente, se folosesc acoperiri cu titan sau cu tantal şi chiar aparatură confecţionată din titan sau tantal.

Se obţine acid tereftalic cu o puritate de peste 99%.

Se realizează de asemenea oxidarea *p*-xilenului direct la acid tereftalic cu randamente mari în condiţii blînde, utilizînd un catalizator de

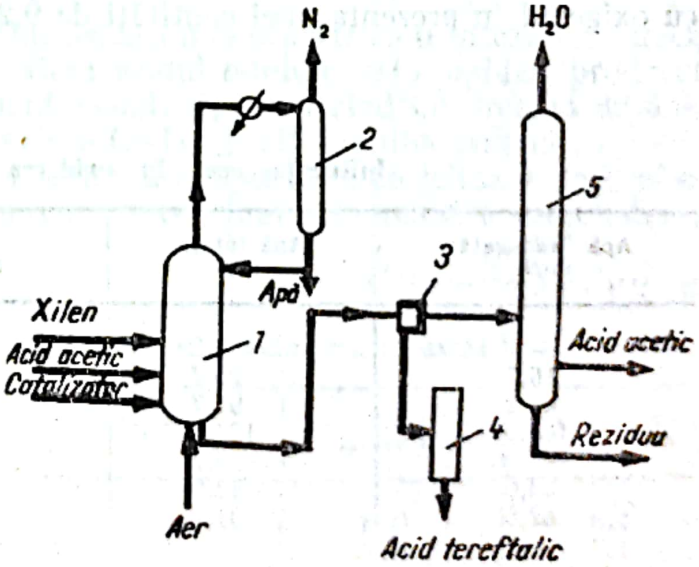


Fig. VII.56. Schema instalaţiei procedeului Amoco pentru obţinerea acidului tereftalic:
1 — reactor; *2* — coloană pentru separarea apei; *3* — centrifugă; *4* — uscător; *5* — coloană pentru separarea acidului acetic.

cobalt sau de mangan şi o cetonă ca activator [87], eventual în prezenţă de brom [41, 88].

Într-o oxidare tipică, o soluţie 1 n de *p*-xilen în acid acetic glacial, acetat de cobalt tetrahidratat 0,1 n şi metil-etil-cetonă 0,2 n reacţionează cu oxigenul sub agitare energică la 90°C şi presiune atmosferică.

După o perioadă de inducţie de aproximativ 6 h, caracterizată prin schimbarea culorii soluţiei de la purpuriu la verde închis şi o creştere a vitezei de absorbţie a oxigenului, urmează o reacţie rapidă, după care viteza descreşte în mod gradat. După 24 h, din amestecul de reacţie răcit s-a filtrat acidul tereftalic. Produsul a fost spălat cu apă sau cu acid pînă la o culoare albă pură, uscat la 100°C, obţinîndu-se un randament de 93%.

m-Xilenul şi amestecul de *m*- şi *p*-xilen au fost oxidaţi în acelaşi mod ducînd la acid izoftalic sau la un amestec de acizi dicarboxilici cu un randament de 93%. Filtratele pot fi aduse la concentraţia iniţială în xilen şi cetonă şi reutilizate. La adăugarea de baze (acetat de potasiu 0,1 n) nu s-au observat schimbări ale vitezei sau randamentului. Pe de altă parte, utilizarea unui acid puternic, acidul triclor-acetic, este nefavorabilă, consumîndu-se cantităţi neglijabile de oxigen în decurs de 24 h. Adăugarea a 2 ml fie de peroxid de metil-etil-cetonă, fie de soluţie 25% peroxid de acetil este eficace în scurtarea perioadei de inducţie, respectiv la 4,5—4,6 h, dar nu are efect asupra vitezei. Peroxidul de benzoil, di-*terţ*-butil peroxidul sau *terţ*-butil-hidroperoxidul nu pot fi utilizaţi pentru scurtarea perioadei de inducţie.

Dacă mici cantităţi de apă adăugată influenţează în mică măsură viteza de oxidare (tabela VII.43), pot schimba însă solvatarea catalizatorului de cobalt. În contrast, perioada de inducţie creşte şi nu mai are loc reacţia cu oxigenul în prezenţa unei cantităţi de 9,2% apă.

Tabela VII.43

Influenţa apei în oxidarea *p*-xilenului [1]

Apă adăugată ml/l	Apă totală ml/l	Viteza relativă	Perioada de inducţie min
—	9,2	1,00[2]	370
16,5	25,7	0,94	340
82,2	91,7	0,80	[3]
165,0	174,2	0,80	[3]
—	9,2	1,00[4]	150
33,0	42,2	0,71	310
82,5	91,7	—	[5]

[1] 0,92 n *p*-Xilen; 0,09 n acetat de cobalt
[2] 0,18 n Metil-etil-cetonă la 90°C
[3] S-a adăugat apă după obţinerea unei viteze liniare
[4] 0,092 n Metil-etil-cetonă la 100°C
[5] Nu s-a observat absorbţie

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII.44

Influenţa temperaturii la oxidarea *p*-xilenului

Temperatura °C	Viteza relativă[1])	Perioada de inducţie h	Solubilitatea oxigenului
100	1,0	2,5	10,4
90	1,8	6,0	14,6
80	4,4	12,9	17,2
70	4,9	27,1	19,7
70	3,9	[2])	19,7
60	1,4	[2])	22,7

[1]) 1,0 m *p*-Xilen, 0,1 m acetat de cobalt, la 90°C, $k = 0{,}28\ l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
[2]) 3,5 h la 100°C.

În intervalul 70—100°C există o relaţie invers proporţională între viteză şi temperatură (tabela VII.44), reacţia fiind mult mai rapidă la temperaturi mai joase.

După cum rezultă din tabela VII.45, o descreştere a presiunii oxigenului conduce la o descreştere a vitezei şi la o creştere a perioadei de inducţie. Concentraţia acetatului de cobalt are o influenţă mică asupra vitezei de reacţie, iar îmbunătăţirea concentraţiei cetonei nu influenţează viteza maximă de oxidare a xilenului.

Xilenii izomeri sînt, de asemenea, oxidaţi cu uşurinţă la acizii toluici respectivi cu oxigen, în acid acetic, la temperatura de reflux, cu cobalt şi iniţiere cu ozon.

Acidul *m*-toluic şi *p*-toluic sînt oxidaţi mai departe cu o viteză mai mică la acizii bibazici corespunzători. Cînd acidul *o*-toluic este oxidat, produsul — acid *o*-ftalic — este legat cu ionii cobalt şi, interferînd cu treapta de iniţiere, $ROOH + Co(III) \longrightarrow ROO\cdot + Co(II) + H^+$, inhibă reacţia.

Oxidarea *p*-xilenului în acid acetic la temperatura de reflux a fost efectuată prin introducere de oxigen cu un conţinut de circa 2% ozon într-un sistem de agitare energică.

Produsul de reacţie principal îl constituie acidul tereftalic.

Toluenul şi unii tolueni substituiţi sînt, de asemenea, oxidaţi la acizii carbonilici corespunzători.

o-Xilenul, spre deosebire de ceilalţi izomeri, nu poate fi oxidat cu uşurinţă la acidul bibazic [89] în aceste condiţii.

Tabela VII. 45

Influenţa oxigenului asupra oxidării *p*-xilenului

Oxigen %	Viteza relativă[1])	Perioada de inducţie, h
100	1,00	6,2
90	0,56	5,3
74	0,13	16,9
20	0,02	[2])

[1]) 1,0 n *p*-Xilen; 0,1 n acetat de cobalt; 0,2 n metil-etil-cetonă la 90°C
[2]) Pornit cu 100% O_2

4) Oxidarea cu compuşi cu sulf. Oxidarea *p*-xilenului

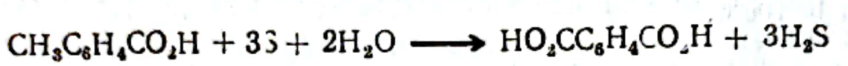
cu bioxid de sulf duce la acid *p*-toluic şi acid tereftalic, dar cu randamente mici, în cantitate mai mare se formează tolualdehidă.

Reacţia se realizează peste un catalizator de oxid de vanadiu la 410°C, trecînd timp de 3,5 h un amestec format din 0,1445 mol/h *p*-xilen şi 0,048 mol/h SO_2.

Amestecul de reacţie se alcalinizează cu NaOH 10% şi se extrage cu eter. Extractul eteric dă după uscare *p*-tolualdehidă 11,2% (calculat în funcţie de SO_2).

Prin acidularea extractului alcalin cu acid clorhidric la răcire la 10°C se obţine un randament de 7,9% acid *p*-toluic şi 2,2% acid tereftalic [90].

În condiţii mai bune decurge oxidarea cu alţi compuşi ai sulfului, aceasta însăşi fiind un bun agent de oxidare. În cazul acidului toluic, reacţia este următoarea:



$$CH_3C_6H_4CO_2H + 3S + 2H_2O \longrightarrow HO_2CC_6H_4CO_2H + 3H_2S$$

În scopul asigurării omogenităţii în condiţiile de reacţie se adaugă o bază, de exemplu hidroxid de sodiu. Cînd este prezentă în cantităţi echimoleculare cu acidul *p*-toluic, acesta din urmă se dizolvă sub formă de sare de sodiu. În cantităţi mari, baza reacţionează cu sulful, conducînd de asemenea la un amestec de sulfuri solubile în apă. În intervalul de temperatură de 200—350°C sub presiune autogenă se obţin randamente foarte bune în acizi izo şi tereftalic, fără apariţia unei reacţii de dimerizare [91].

Sulful amestecat cu alcalii în soluţie apoasă pentru a conduce la creşterea solubilităţii unuia sau a amîndorura reactanţi în apă, poate constitui un agent de oxidare selectiv pentru prepararea acizilor carbonilici dintr-o varietate de compuşi organici.

Cînd se utilizează amoniac se pot obţine randamente mari în acizi izo şi tereftalic din *m*- şi *p*-xileni, utilizarea sărurilor de sodiu a acizilor carbonilici sau sulfonici conducînd la creşterea randamentului pînă la valoarea teoretică maximă. Chiar şi bazele slabe, ca de exemplu carbonatul de sodiu sau de calciu, boratul sau sulfitul de sodiu pot fi utilizate după cum rezultă din tabela VII.46.

În absenţa bazelor, xilenul dă un randament relativ mic (29% mol.) în acid ftalic, formîndu-se produşi secundari neacizi.

Tabela VII.46

Influenţa bazelor asupra oxidării *m*- şi *p*-xilenului

Baza	Cantitatea mol	Xilen mol	Apă mol	Sulf mol	Timpul min	Acid ftalic mol
NaOH	2,0	*m*-1,0	40	6,5	60	0,61
NaOH	2,0	*p*-0,95	60	8,0	70	0,73
Na_2S	1,1	*p*-0,95	49	8,0	90	0,75
Na_2CO_3	1,67	*p*-0,79	50	6,7	90	0,68
$Na_2B_4O_7$	1,06	*p*-0,95	50	8,0	90	0,72
		m-0,5	40	3,5	60	0,14

Tabela VII.47

Constantele de viteză pentru oxidarea cu polisulfuri $k \cdot 10^4$, s^{-1}

Produsul supus oxidării[1]	NaOH + S		Na_2S_{1-4}		$(NH_4)_2S_{1-7}$
	288°C	260°C	288°C	260°C	288°C
Acid toluic	1,11±0,11	0,32	1,10	0,22±0,04	—
Acid *m*-toluic	1,19±0,06	0,32	1,11±0,18	0,22±0,03	5,35±0,36
Acid *p*-toluic	1,22	0,38±0,011	1,13	0,27	—
Toluen	0,65±0,20	—	—	—	3,0±0,7
m-Xilen	—	—	—	—	3,8±0,5
p-Xilen	—	—	—	—	5,0±0,9

[1]) Produs prezent 0,01—0,15 m

În cazul oxidării xilenului la acid toluic constanta de viteză a fost calculată cu ajutorul ecuaţiei:

$$k = \frac{1}{2} \ln \frac{[\text{xilen}]}{[\text{xilen}] - [\text{acid format}]} [1/s]$$

în care: [xilen] este concentraţia iniţială în xilen, iar 1/2 factorul de corecţie pentru prezenţa celor două grupe CH_3 [92].

În tabela VII.47 se dau constantele vitezei de oxidare cu soluţii apoase de polisulfuri pentru toluen, *m*- şi *p*-xilen, săruri ale acizilor *o*-, *m*- şi *p*-toluici şi săruri ale acidului *m*-toluen sulfonic. Aceeaşi concordanţă a vitezelor s-a găsit pentru soluţiile apoase ale polisulfurilor de sodiu şi amoniu.

Concordanţa vitezelor este similară cu cea găsită în cazul atacului cu radicali ca ROO·, SO_4Cl· pentru extragerea unui hidrogen de la benzil.

Oxidarea cu sulf decurge prin atac radicalic, la poziţia benzil, cu un radical polisulfurat.

La oxidarea acidului *m*-toluic la acid izoftalic ca şi cea a acidului *p*-toluic la acidul tereftalic, la 230—290°C, în trei sisteme oxidante apoase (polisulfură de sodiu, polisulfură de amoniu şi hidroxid de sodiu şi sulf), acidul toluic este totdeauna prezent în concentraţii limitate. Ecuaţia cinetică este pseudo-unimoleculară, avînd o dependenţă de ordinul 1 de ionul *m*-toluat.

Reacţia este cantitativă şi viteza cu care apar produşii este egală cu viteza consumării ionului de *m*-toluat. Nu există o perioadă de inducţie. Dependenţa vitezei de concentraţia reală a fiecărui compus cu sulf este greu de măsurat, deoarece marea majoritate a anionilor conţinînd sulf sînt interschimbabili prin reacţii de disproporţionare la aceste temperaturi. Datele confirmă un mecanism în care radicalul de polisulfură extrage un hidrogen benzilic într-o treaptă a reacţiei care decurge lent [93].

Acţiune oxidantă au şi alţi compuşi cu sulf, după ecuaţiile:

$$ArCH_3 + 3S + NH_4OH + H_2O \longrightarrow ArCO_2NH_4 + 3H_2S \quad (1)$$

$$ArCH_3 + (NH_4)_2SO_3 \longrightarrow ArCO_2NH_4 + H_2O + NH_4SH \quad (2)$$

$$ArCH_3 + 3/4(NH_4)_2S_2O_3 \longrightarrow ArCO_2NH_4 + 1/4H_2O + H_2S + 1/2NH_4SH \quad (3)$$

Tabela VII.48

Compuşii sulfului cu valenţe intermediare ca oxidanţi

Oxidantul mol/mol	Compusul oxidat 1 mol	Adaosul mol/mol	Apă mol/mol	Temperatura °C	Timpul min	Conversia %	Randamentul în acid, %	
							toluic	ftalic
4,0 S	Toluat de sodiu (85% *m*-15% *p*-	—	56	288	360	100	—	87,1
3,0 S	„	1,0 NaOH	53	293	270	72	—	92,0
6,0 S	„	3,0 NaOH	56	288	230	100	—	90,5
2,7 S	„	5,5 NaOH	56	282	240	7,5	—	95
1,0 $Na_2S_2O_3$	*p*-Toluat de sodiu	0,7 H_2S	100	315	60	13,6	—	87,1
		2,0 AcOH	100	315	60	23,3	—	80
1,0 $Na_2S_2O_3$	„	0,7 H_2S	—	—	—	—	—	
2,2$(NH_4)_2SO_3$	Xilen	2,2 NH_4SH	56	315	60	96,7	4,2	87,2
2,0 NH_4HSO_3	„	2,4 NH_4SH	56	315	60	96,1	5,9	76,4
2,0$(NH_4)_2SO_3$	„	0,4 NH_4OH	70	315	60	69,5	38,5	25,9
1,0 $Na_2S_2O_3$	*p*-Toluat de sodiu	—	100	315	60	40,6	—	93,2
1,5 $Na_2S_2O_3$	*m*-Xilen	—	53	315	90	34,0	42,2	37,9
1,5$(NH_4)_2S_2O_3$	„	—	53	315	90	100	0	94,8

Sistemele cu sulf prezintă anumite deficienţe. Polisulfura trebuie să fie preparată în mod special, sau trebuie utilizat un sistem heterogen cuprinzînd o fază separată de sulf. Cantitatea de sulf utilizată depinde de sistemul care trebuie să fie oxidat. De exemplu, pentru a oxida un mol de xilen (106 g) sînt necesari 6 mol de S (192 g). Se formează însă 6 mol H_2S care, dacă nu sînt neutralizaţi, limitează capacitatea de reacţie fie din cauza volumului mare de gaz generat, fie din cauza presiunii înalte.

În tabela VII.48 se prezintă activitatea unor compuşi ai sulfului la oxidarea unor xileni sau toluaţi [94].

Agentul optim de oxidare sînt sulfaţii, care se formează şi prin disproporţionarea celorlalţi agenţi.

Ecuaţiile de disproporţionare ale sulfului, respectiv ale sulfitului şi tiosulfatului sînt:

$$4S + 8NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 3Na_2S + 4H_2O \quad (4)$$

$$4Na_2SO_3 \longrightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S \quad (5)$$

$$Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + S \quad (6)$$

Prin combinarea şi simplificarea reacţiilor pentru constantele de echilibru ale acestor reacţii şi ale celor pentru ionizarea apei şi hidrogenului sulfurat se poate vedea că:

$$k = [H_2S]^3\ [SO_4^{2-}]\ [H^+]^2 \quad (7)$$

ceea ce corespunde cu reacţia :

$$4S + 4H_2O = 3H_2S + H_2SO_4 \quad (8)$$

Aceasta demonstrează că formarea sulfatului este dependentă de *p*H şi, de aceea, o concentraţie prea mare a bazei este nedorită.

Se explică astfel, de ce conversiile cu amoniac sau săruri de amoniu sînt mai puţin sensibile faţă de proporţia reactanţilor. Amoniacul, fiind o bază mult mai slabă decît hidroxidul de sodiu dă soluţii cu concentraţii mai mari în ioni de hidrogen (concentraţia în ioni de hidroxil este mai mică). Dependenţa deosebită de presiunea hidrogenului sulfurat este, de asemenea, evidentă.

În timpul unei oxidări, formarea grupelor carbonil are o influenţă eficace asupra micşorării *p*H-ului deci asupra formării sulfatului.

Prin oxidarea *p*-xilenului cu soluţie apoasă de sulfat de amoniu s-a obţinut un amestec de amide ale acidului tereftalic şi săruri de amoniu cu un randament de 96% (tabela VII.49).

O creştere a temperaturii la 300—350°C, conduce la o mărire a vitezelor de reacţie.

Sub 300°C, reducerea sulfatului decurge foarte lent.

Dintre diferitele tipuri de sulfaţi, sărurile de amoniu sînt în particular oxidanţii mai utilizaţi, fiind puţin solubili în apă şi cu masa moleculară relativ mică (tabela VII.50).

Tabela VII.49

Compuşi oxidaţi cu sulfat de amoniu în soluţie apoasă

Componentul	Cantitatea mol	$(NH_4)_2SO_4$ mol	H_2S mol	Apă mol	Temperatura °C	Presiunea at	Timpul min	Conversia %	Produsul principal	Randamentul % mol
			(ca S sau NH_4SH)							
m-Xilen	2,12	3,5	1,0	53	325	19,7	60	100	Acid izoftalic	89
p-Xilen	1,5	2,3	4,6	100	315	20,7	60	56,8	Acid *p*-toluic+acid tereftalic	42,4 37,6
p-Xilen	1,5	2,3	4,6	100	315	20,7	360	100	Acid tereftalic	96,2
o-Xilen	1,86	3,5	1,0	50	325	20,4	40	90	Acid benzoic Acid toluic Acid *o*-ftalic	27,2 6,0 35,1
Acid toluic *m*:*p* = 85:15	2,12	1,73	1,1	53	325	18,0	30	100	Acid izoftalic Acid tereftalic	99,7

Tabela VII.50

Oxidarea cu diferiţi sulfaţi

Oxidantul mol/mol	Compusul oxidat 1 mol	Iniţiatorul mol/mol	Apă mol/mol	Temperatura °C	Timpul min	Conversia %	Acidul produs	Randamentul %
1,53 $(NH_4)_2SO_4$	*p*-Xilen	3,1 NH_4SH	80	315	360	100	Tereftalic	96,2
0,67 $Al_2(SO_4)_3$	*p*-Xilen	1,0 H_2S	50	335	60	100	Benzoic *p*-Toluic Tereftalic	13,1 12,3 27,5
0,5 K_2SO_4 1,5 $KHSO_4$	*p*-Xilen	0,66 H_2S	100	329	60	98,6	Benzoic Tereftalic	1,0 73,0
0,29 $Al_2(SO_4)_3$ 1,65 $FeSO_4$	Acizi toluici	0,2 S	40	327	30	61,9	Izotereftalic	63,8
	Amestec de *m*-şi *p*-Xilen	1,0 H_2S	53	327	60	59,6	Benzoic-toluic	7
1,65 Li_2SO_4	Xilen	1,0 H_2S	53	329	60	15,3	Toluic	26,2
3,1 Na_2SO_4	*p*-Xilen	2,2$(NH_4)_2S$	74	315	60	6,9	*p*-Toluic Tereftalic	34,8 14,6
1,0 K_2SO_4	Toluen	0,5 H_2S	50	343	120	45	Benzoic	24,5

Tabela VII.51

Iniţiatori pentru reducerea sulfaţilor

Iniţiatorul	Cantitatea mol	$(NH_4)_2SO_4$ mol	Hidrocarbura mol	Produsul carboxilat format mol
Fără	—	1,65	1,0 *p*-xilen	0,0
H_2S	0,5	1,65	1,0 *p*-xilen	1,9
$(NH_4)_2S$	0,2	0,8	1,0 toluen	0,72
S	1,0	3,5	2,12 *m* şi *p*-xilen	3,75
NH_4HSO_3	0,5	3,5	2,12 *m* şi *p*-xilen	3,33
$(NH_4)_2S_2O_3$	0,5	3,5	2,12 *m* şi *p*-xilen	2,8
H_2Se	0,2	0,8	1,0 toluen	0,51

Pentru iniţierea reducerii cei mai recomandabili compuşi cu sulf cu valenţă mai mică sînt sulfatul de amoniu sau sulfura de amoniu, cu atît mai mult cu cît se formează în reacţia de oxidare, deci nu constituie un component nou introdus în sistem (tabela VII.51).

În fig. VII.57 este reprezentată schema unei instalaţii pentru oxidarea izomerilor xilenici cu compuşi cu sulf.

Xilenul preîncălzit într-un schimbător de căldură este oxidat într-un reactor vertical. După terminarea oxidării, produsul este trecut într-o coloană unde are loc antrenarea cu abur a hidrogenului sulfurat format. Gazele sînt colectate şi condensate. Soluţia de hidrogen sulfurat este trimisă la regenerarea soluţiei de oxidare.

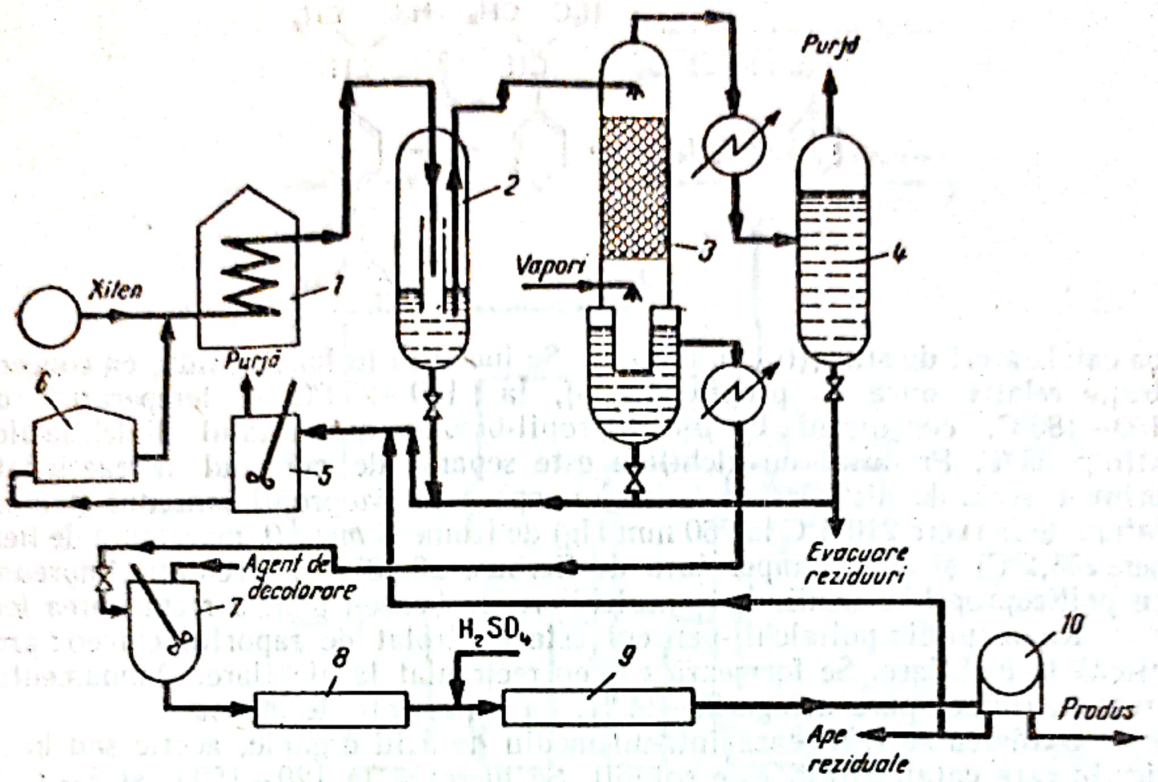
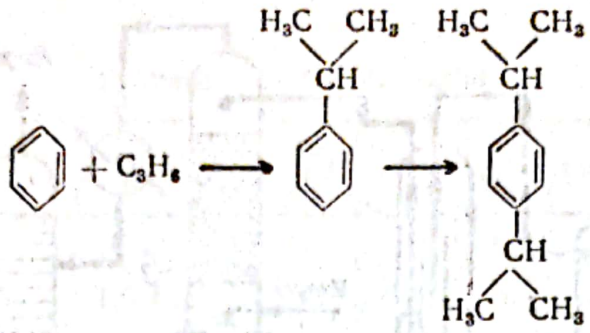


Fig. VII.57. Schema instalaţiei de oxidare a izomerilor xilenici cu compuşi cu sulf:
1 — schimbător de căldură; *2* — reactor; *3* — coloană de desorbţie; *4* — separator; *5* — vas pentru separarea sulfului; *6* — rezervor pentru agent de oxidare; *7* — vas pentru decolorare; *8* — filtru; *9* — vas de hidroliză; *10* — centrifugă.

Reziduul din coloană, care conţine amidele acidului tereftalic, după eliminarea compuşilor colorati, prin introducere de aer sau agenţi de oxidare, este filtrat iar apoi hidrolizat la acid tereftalic. Acidul tereftalic, foarte pur, este centrifugat şi spălat.

Reacţia are loc în fază lichidă, la temperaturi înalte, cuprinse între 304°C şi temperatura critică a apei, şi la presiuni destul de înalte, pentru a menţine faza lichidă (cu cel puţin 28 at peste presiunea de vapori a apei la temperatura de lucru) [95—97]. Foarte important este raportul apă: xilen. În timp ce cu un raport de 10, randamentul maxim este 69,5% (conversia 70%) în 100 min, cu un raport de 100, randamentul maxim depăşeşte 92% (conversia 80%) timpul de reacţie fiind de sub 30 min.

5) **Oxidarea altor *p*-dialchil-benzeni.** A fost industrializat un procedeu de obţinere a acidului tereftalic bazat pe oxidarea *p*-diizopropil-benzenului. Substanţa constituie un subprodus al sintezei cumenului (pentru obţinerea fenolului şi α-metil-stirenului) şi se prepară prin alchilarea benzenului (sau mai uşor chiar a cumenului) cu propilenă:



pe catalizatori de silicaţi de aluminiu. Se lucrează în fază lichidă, cu concentraţie relativ mică în propilenă [98], la 150—250°C la temperaturi de 150—180°C, conţinutul în *p*-diizopropil-benzen din totalul dialchilaţilor atinge 55%. Produsul de alchilare este separat de cumenul nereacţionat; printr-o serie de distilări succesive se separă *p*-diizopropil-benzenul (temperatura de fierbere 210,4°C la 760 mm Hg) de izomerii *meta* (temperatura de fierbere 203,2°C) şi *orto* (temperatura de fierbere 203,8°C) recirculaţi, împreună cu poliizopropil-benzenii, la transalchilare cu benzen pentru recuperarea lor.

Raportul di: polialchil-benzeni este controlat de raportul cumen: propilenă la alchilare. Se formează cumen recirculat la alchilare. Randamentul final în izomer para atinge 90—92%, cu o puritate de 99,5%.

Oxidarea se realizează într-un mediu de acid organic, acetic sau butiric, în care catalizatorul este solubil. Se lucrează la 120—150°C şi 2—8 at. Condiţiile de puritate sînt asemănătoare celor de la oxidarea *p*-xilenului; fierul trebuie să fie sub 50 p.p.m., ceea ce impune materiale de construcţie speciale (titan etc.) Drept catalizator se folosesc amestecuri de săruri de cobalt şi ceriu. Controlul desfăşurării reacţiei se efectuează prin refluxarea acidului dizolvant.

Din gazele de reacţie-oxidul şi bioxidul de carbon, formaldehida, acidul formic, acidul acetic — sînt separaţi acizii care se folosesc.

Randamentul atinge 85% în acizi cu o puritate pînă la 98,5%.

Schema unei instalaţii de sinteză a diizopropil-benzenului este reprezentată în fig. VII.58. Procesul poate fi dirijat în sensul obţinerii de izomer meta.

Oxidarea se realizează în aer sau sub presiune (în general 10—30 at, uneori pînă la 100 at) la temperaturi cuprinse între 100 şi 275°C (mai ales 150—200°C) în prezenţă de catalizatori, ca: acetat de mangan [100—103], cuminat de mangan [104], acetat de cobalt [105], bromură de mangan [106, 107] şi în mediu de acid organic [108], difenil clorurat [109], tetraclor-etan, apă [110], acid acetic. Se mai oxidează cu acid azotic [111] şi catalizatori: $MnCO_3$ $KMnO_4$, $Fe(NO_3)_2$, $(VO)SO_4$ [112], metavanadat de cupru şi amoniu [113] sau în absenţa catalizatorilor. Pentru oxidare se pot aplica şi procedeele în trepte, iniţial cu aer urmat de oxidare cu hipoclorit [114] sau cu acid azotic. La oxidarea *p*-diizopropil-benzenului cu aer sau cu oxigen se menţionează formarea *p*-diacetil-benzenului ca produs intermediar.

Desfăşurarea reacţiei este asemănătoare celei a *p*-xilenului [115, 116].

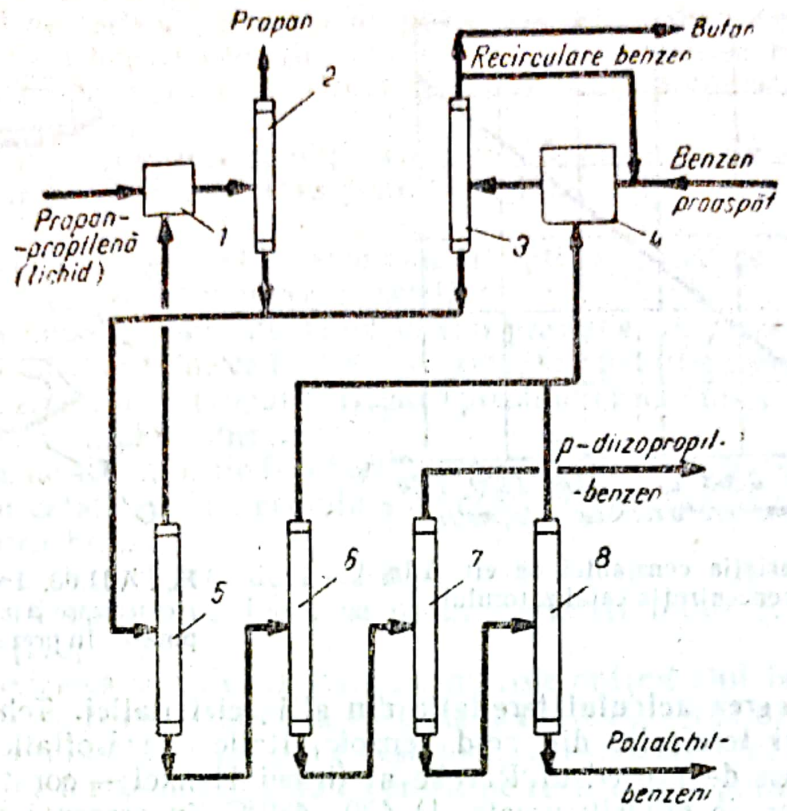
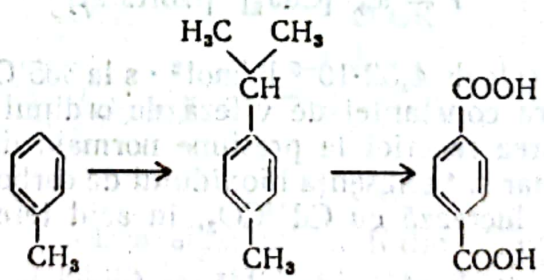


Fig. VII.58. Schema instalaţiei de obţinere a *p*-diizopropil-benzenului:

1 — reactor de alchilare; *2* — coloană de depropanizare; *3* — coloană de debutanizare; *4* — reactor de transalchilare; *5* — coloană pentru separarea cumenului; *6* — coloană pentru separarea *o*- şi *m*-diizopropil-benzenului; *7* — coloană pentru separarea *p*-diizopropil-benzenului; *8* — coloană pentru separarea triizopropil-benzenului.

În mod asemănător se poate obţine acidul tereftalic prin oxidarea *p*-izopropil-toluenului (cimen):



Oxidarea se realizează fie cu aer sau cu oxigen la 160—190°C şi presiuni corespunzătoare, în prezenţă de catalizatori: săruri de mangan, de cobalt, de cupru sau de pentoxid de vanadiu, fie cu agenţi chimici ca: HNO_3, MnO_2 + + H_2SO_4.

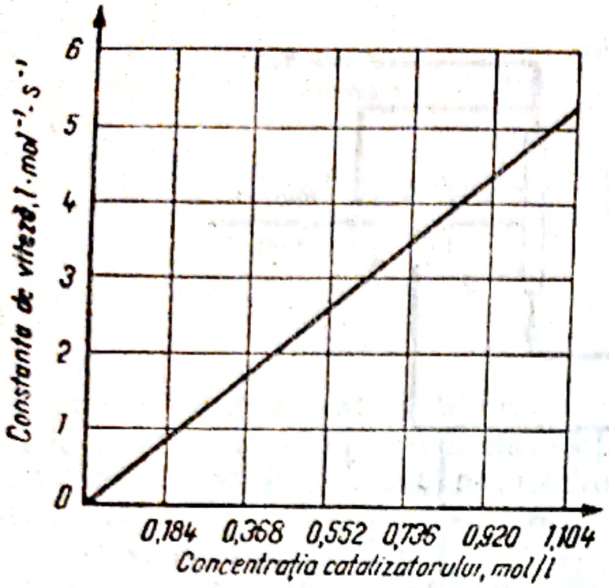


Fig. VII.59. Variaţia constantei de viteză în funcţie de concentraţia catalizatorului.

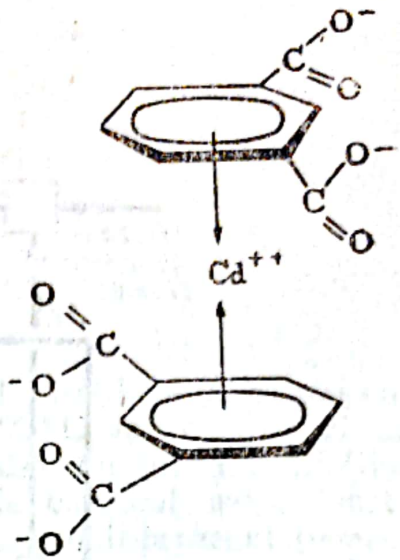


Fig. VII.60. Intermediarul de izomerizare a izoftalatului de potasiu în prezenţa cadmiului.

6) **Obţinerea acidului tereftalic din alţi acizi ftalici.** Tehnologia obţinerii acidului tereftalic din acid benzoic, ftalic sau izoftalic — cunoscută sub denumirea de procedeul Raecke al firmei Henkel — constă în izomerizarea sărurilor de potasiu uscate, la 400—430°C, în prezenţă de catalizator sub atmosferă de bioxid de carbon. Reacţia se efectuează fie continuu, fie discontinuu, atît în strat fix cît şi în alte variante.

Catalizatorul optim este cadmiul, sub formă de săruri; zincul are o activitate mai slabă. Cadmiul se recuperează prin calcinarea reziduurilor şi extracţie cu acid azotic.

Studiul cinetic al reacţiei [117, 118] arată că viteza de reacţie poate fi exprimată prin relaţia:

$$r = k_0 \ [CdJ_2] \ [\text{izoftalat}]^2$$

Valoarea lui k_0 este de $4{,}52 \cdot 10^{-5}$ $l^2/mol^2 \cdot s$ la 365°C. Efectul concentraţiei catalizatorului asupra constantei de viteză de ordinul 2 este reprezentat în fig. VII.59. Efectuarea reacţiei la presiune normală duce la o scădere mică a randamentului; chiar şi în absenţa bioxidului de carbon se obţin randamente peste 90%. Dacă se lucrează cu $Cd^{14}CO_3$, în acid tereftalic pătrunde foarte puţină radioactivitate.

Catalizatorul optim este cadmiul (sub formă de oxid, carbonat, benzoat); cu rezultate mai slabe se utilizează şi zincul [119—121]. Masa de reacţie mai poate conţine [122] un acceptor de apă (carbură de aluminiu), unul de acid (carbonat de potasiu) diluanţi solizi (nisip, sulfat de sodiu, cărbune) care îmbunătăţesc condiţiile mecanice (evită tendinţa de aglomerare

şi îmbunătăţeşte transferul de căldură), aditivi care reduc presiunea necesară de bioxid de carbon (carbonat de potasiu, cianură de potasiu).

Anionii sărurilor de cadmiu — fără de care nu are loc reacţia — influenţează desfăşurarea reacţiei. Drept intermediar se propune un complex sandwich (fig. VII.60).

Cele mai bune rezultate se obţin cu săruri de potasiu; sărurile de sodiu dau randamente mai slabe, dar se poate totuşi înlocui o parte din potasiu cu sodiu [123].

Reacţia începe la 350°C, temperatura optimă fiind de 410—430°C; peste 500°C începe descompunerea acizilor.

Cele mai bune randamente se obţin sub presiune, în prezenţa unor catalizatori, în special oxizi de cadmiu sau de zinc, sau iodurile corespunzătoare.

Alte variante tehnice propun utilizarea presiunilor mai înalte (70—150 at) şi prezenţa unui diluant inert.

Presiunea de 400 at poate fi coborîtă la 500 at dacă se utilizează carbonat de potasiu. Cu catalizator de cadmiu sînt necesare 3—8 at pentru ftalaţi şi 10—15 at pentru benzoat.

Timpul de contact este de 1—2 h.

În condiţii optime de lucru se obţin conversii totale şi randamente de 95—98% [119].

La izomerizarea acidului izoftalic, condiţiile optime sînt la circa 460°C şi 1,5 h durată de reacţie, cu circa 75% randament (fig. VII.61, *a*). Mărirea presiunii peste 10 at influenţează puţin desfăşurarea reacţiei (fig. VII.61, *b*) [124].

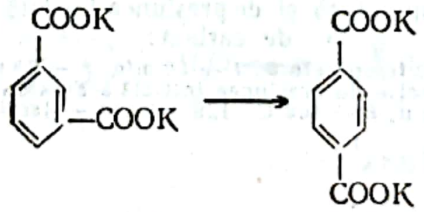
O problemă foarte importantă o constituie recuperarea potasiului pentru care s-au preconizat mai multe metode:

— tratarea tereftalatului de potasiu cu bioxid de carbon; sarea monopotasică obţinută se disproporţionează la acid tereftalic şi tereftalat dipotasic, sau se tratează cu acidul care serveşte ca materie primă;

— tratarea tereftalatului de potasiu cu soluţie de acid care serveşte ca materie primă [125—130];

— tratarea cu ftalat sau benzoat de cesiu; se obţin tereftalatul de cesiu şi ftalat sau benzoat de potasiu.

Izomerizarea sării de potasiu a acidului izoftalic:



prezintă avantajul că separarea acizilor tereftalic şi izoftalic se poate realiza prin solubilizarea ultimului în apă sub presiune.

Izomerizarea *o*-ftalatului de potasiu se conduce în mediu de anhidridă ftalică [131] la 380—440°C, sub circa 30 at de bioxid de carbon, în prezenţa catalizatorilor de zinc, eventual un adaos de plumb sau cadmiu (carbonaţi, oxizi ftalaţi). Excesul de anhidridă ftalică transformă tereftalatul de potasiu

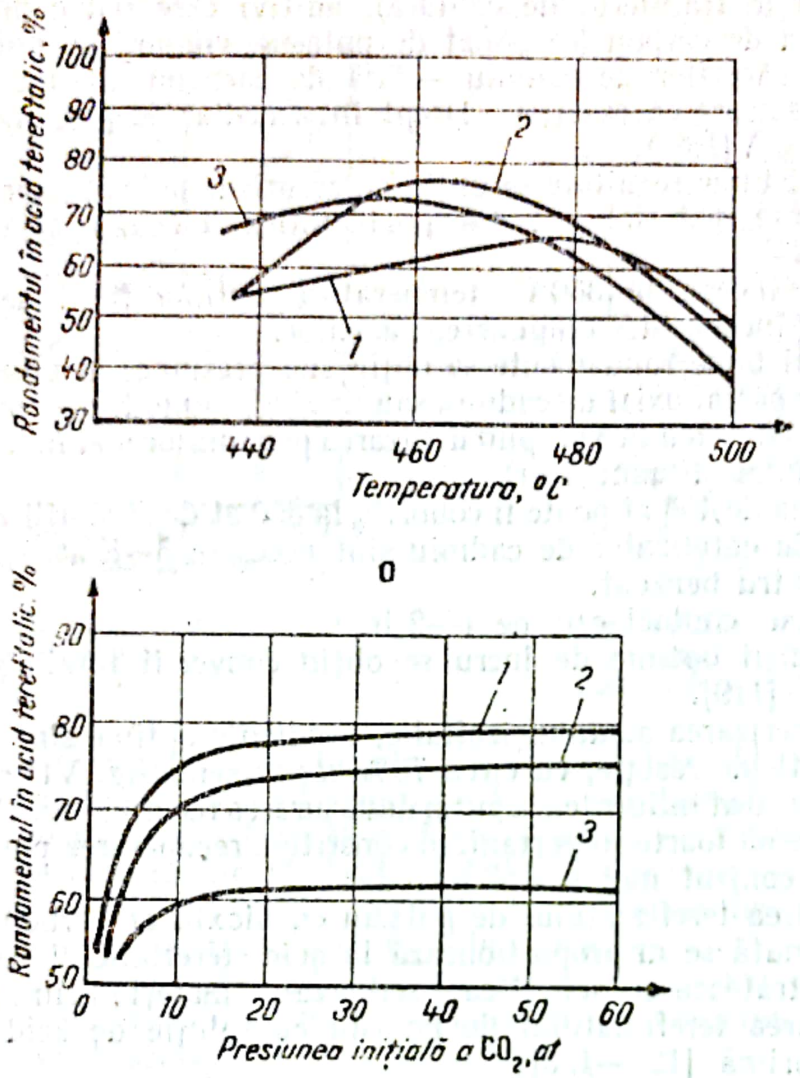
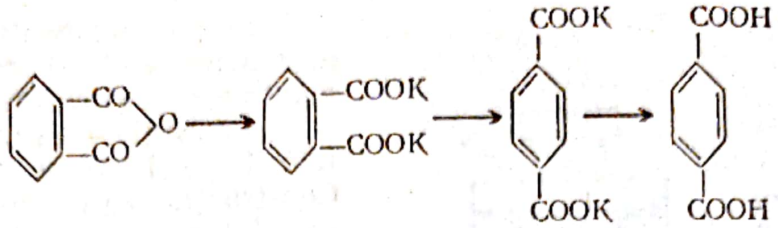


Fig. VII.61. Variaţia randamentului în acid tereftalic în funcţie de temperatură şi de presiunea iniţială a bioxidului de carbon:

a — în funcţie de temperatură: *1* — 60 min; *2* — 90 min; *3* — 120 min; *b* — în funcţie de presiunea iniţială a bioxidului de carbon: *1* — 460°C, 90 min; *2* — 460°C, 120 min; *3* — 480°C, 120 min C.

în prezenţa apei în acid tereftalic; suspensia este centrifugată pentru separarea acidului tereftalic, iar soluţia evaporată la sec (completată cu anhidridă ftalică şi catalizator pentru înlocuirea pierderilor) este recirculată. Acidul tereftalic este spălat şi uscat. Se poate trece şi prin treapta intermediară.

Procesul de izomerizare este mai complex decît succesiunea de reacţii:



Măsurătorile cinetice au arătat că este vorba de un sistem de reacţii succesive în paralel, care duc la un complex de compuşi [132].

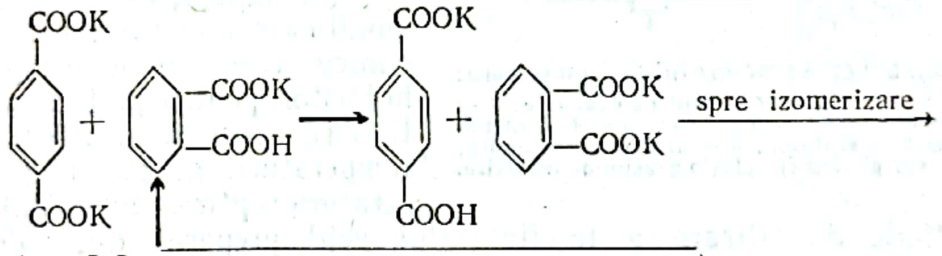
În funcţie de condiţiile de reacţie (temperatură, presiune, natura şi cantitatea catalizatorului) produsul de reacţie conţine pe lîngă tereftalat, cantităţi variabile de săruri ale acidului benzoic, izoftalic şi ftalic, ale acizilor dicarboxilici şi substanţe colorate datorită reacţiilor de descompunere.

O problemă separată o constituie izolarea acidului tereftalic din acest amestec complex.

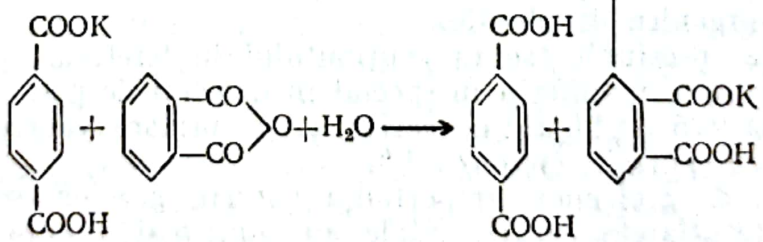
Din numeroasele soluţii tehnice propuse, cea mai economică este descompunerea cu ftalat acid de potasiu, respectiv anhidridă ftalică prin care ionii de potasiu, relativ scumpi, sînt recirculaţi spre faza de izomerizare sub formă de ftalat de potasiu.

Transformarea tereftalatului de potasiu, componentul principal al compuşilor de reacţie, în acid liber are loc conform reacţiilor:

Treapta I



Treapta II



Reacţiile paralele ale acizilor carboxilici, prezenţi în produsul de izomerizare şi disproporţionarea parţială a acidului tereftalic liber şi a tereftalatului acid în acid liber şi tereftalat complică schema şi realizarea tehnică a procesului.

Problema fundamentală care hotărăşte economicitatea procesului este modul de izomerizare a ftalatului de potasiu cu recircularea ionilor de potasiu la izomerizare.

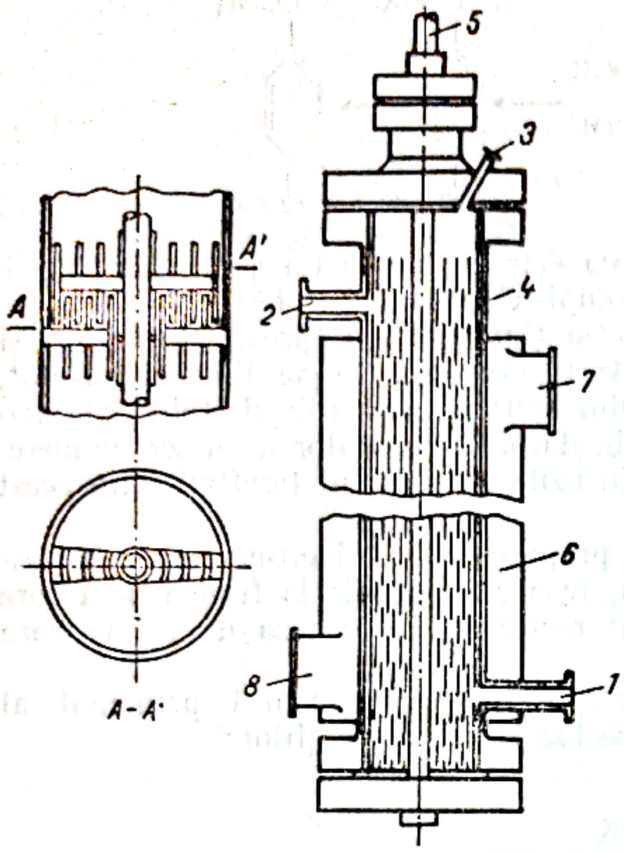


Fig. VII.62. Schema reactorului de izomerizare: *1* — ştuţ de alimentare; *2* — ştuţ de evacuare; *3* — ştuţ de alimentare cu bioxid de carbon; *4* — corpul reactorului; *5* — agitator; *6* — sistem de încălzire; *7, 8* — ştuţuri pentru circulaţia gazelor de încălzire.

Se propune pentru izomerizare un reactor vertical cu agitator şi manta prevăzut cu intrarea şi evacuarea tangenţială a gazelor de ardere folosite la încălzire (fig. VII. 62). Construcţia agitatorului şi a interiorului reactorului trebuie să asigure o bună agitare mecanică prin antrenarea masei vîscoase. Pentru aceasta, s-au realizat o serie de suprafeţe şicanate între pereţii reactorului şi agitator.

Construcţia specială a agitatorului a permis ca la o turaţie de 38 rot/min să se evite formarea de depuneri în reactor şi să se realizeze o transmisie bună a căldurii prin amestecul de reacţie. Încălzirea rapidă pînă la temperatura de reacţie permite obţinerea de randamente optime. Procesul de izomerizare are caracter exoterm.

În funcţie de temperatură se modifică caracterul substanţelor organice care se descompun, fapt hotărîtor pentru prelucrarea în continuare a produselor. Cu creşterea temperaturii de reacţie peste temperatura optimă se înrăutăţesc caracteristicile de filtrare a tereftalatului acid preparat din soluţiile de produse de izomerizare, factor esenţial fiind nu concentraţia ci forma substanţelor organice insolubile.

Influenţa presiunii asupra conţinutului în tereftalat şi a produselor de descompunere se manifestă în special în domenii de peste 9 at. Scăderea presiunii pînă la 5 at bioxid de carbon are ca urmare scăderea conţinutului în tereftalat de potasiu cu circa 9%.

Rezultă, de asemenea, importanţa naturii gazelor inerte utilizate în reacţie. Rezultatele experimentale au confirmat avantajele bioxidului de carbon faţă de azot; bioxidul de carbon nu inhibă reacţia de descompunere, asigură o recirculare mai bună a potasiului şi scade cu 6% conţinutul în tereftalat de potasiu. S-a lucrat cu 0,8% catalizator (CdO) în amestecul de izomerizare, concentraţii mai mari neavînd efecte deosebite.

Soluţia cu catalizator reacţionează timp de 10—12 min la 56—60°C, cu soluţii echimoleculare de tereftalat de potasiu. Substanţele organice descompuse sînt antrenate de precipitatul de tereftalat acid de potasiu, în timp ce catalizatorul trece în produsul de reacţie sub formă solubilă, iar circa

80% din conţinutul său se întîlneşte cu soluţia de tereftalat de potasiu spre uscare. Pulberea de tereftalat de potasiu, de la uscarea prin atomizare are diametrul mediu al particulelor de 50 μ şi conţine 1,8—2% apă. Cantitatea de apă se micşorează printr-o singură trecere printr-un uscător pneumatic pînă la maximum 0,3% apă, necesar pentru realizarea izomerizării în condiţii optime.

Randamentul total în acid tereftalic din treptele I şi II este de 94—95% faţă de tereftalatul de potasiu. Restul se antrenează cu soluţiile de tereftalat şi ţinînd seama de stabilitatea lui în condiţiile de reacţie nu reprezintă o pierdere de materie primă. Compoziţiile amestecului iniţial şi final sînt date în tabela VII.52.

Tabela VII. 52

Compoziţia produselor de izomerizare

Produsul	Compoziţia iniţială[1] %	Compoziţia finală[1] %
Tereftalat de potasiu	5,3	77,0
Ftalat de potasiu	—	5,5
Izoftalat de potasiu	—	0,8
Benzoat de potasiu	93,6	4,0
Potasiu ca soluţie de acizi policarboxilici	—	1,4
Catalizator [2]	0,8	0,8
Produse organice de descompunere	—	4,5
Apă	0,3	0
$KHCO_3 + K_2CO_3$	—	6,0

[1] Compoziţia analitică medie
[2] Exprimat ca CaO

Deoarece acidul tereftalic obţinut conţine o serie de impurităţi a căror separare este dificilă s-a aplicat esterificarea acidului cu metanol, ca o operaţie de purificare.

Acidul brut cu mărimea cristalelor de 15 μ se poate deshidrata prin filtrare sau centrifugare pînă la un conţinut de 40% substanţă uscată. Excesul de apă se poate îndepărta numai la temperatură înaltă.

7) **Separarea acizilor şi esterilor italici.** Separarea izomerilor din amestecul acid izoftalic — acid tereftalic poate fi efectuată pe mai multe căi.

Esterificarea selectivă a amestecului. Amestecul se esterifică cu metanol în prezenţă de acid sulfuric. Acidul izoftalic se esterifică mai repede şi se separă de acidul tereftalic neesterificat. Esterul izoftalic este impurificat cu o cantitate mică de ester tereftalic. Purificarea acidului izoftalic se poate realiza prin hidroliză parţială, deoarece esterul tereftalic se saponifică mai rapid decît esterul izoftalic [133, 134].

Esterificarea acidului izoftalic se mai poate efectua şi fără catalizator, în timp ce a acidului tereftalic necesită catalizator [135, 136].

Esterificarea amestecului urmată de dizolvarea selectivă a esterilor. Esterii izoftalici şi tereftalici pot fi separaţi din amestec prin dublă extracţie [137]. O extracţie cu benzen sau acetonă, dizolvă tot esterul izoftalic şi numai o cantitate mică de ester tereftalic. După dizolvare şi răcire la 20°C se separă prin filtrare esterul tereftalic pur. Filtratul se evaporă la sec, iar reziduul este supus unei a doua extracţii cu alcool etilic sau cu acetat de metil care dizolvă tot esterul tereftalic şi o cantitate mică de ester izoftalic. Produsul insolubil, esterul izoftalic pur, se separă prin filtrare, după ce amestecul a fost răcit la 20°C.

Esterii pot fi separaţi şi prin dizolvare la cald, în metanol [138]. Din soluţia răcită lent la 25°C precipită dimetil-tereftalatul pur, care se filtrează. Din filtratul care se concentrează precipită dimetil-izoftalatul impurificat cu un conţinut mic în ester tereftalic.

Dizolvarea selectivă a acizilor ftalici. Amestecul de acizi este încălzit cu apă la 200°C şi filtrat. Precipitatul se spală cu apă la 200°C şi constă din acid tereftalic pur. La răcirea filtratului, se obţine acid izoftalic cu un conţinut cu sub 5% de acid tereftalic [139, 140].

În loc de apă se poate folosi alcool etilic de 65—95% sau un alt alcool cu 1—3 atomi de carbon la temperatura de 50—150°C [139—141].

Amestecul de acizi se poate dizolva şi în acid acetic obţinînd ca produs insolubil acid tereftalic pur, iar filtratul distilat dă un reziduu de acid izoftalic brut [142].

S-au mai recomandat dizolvanţi ca: acetonă, dioxan, dietilen-glicol, dietil-eter, tetrahidrofuran, ciclohexanonă [143, 144].

Folosind ca dizolvant dimetil-formamida la temperatura de 65°C se obţine o parte insolubilă, care este acid tereftalic cu o puritate de 98%. Distilînd filtratul se obţine acid izoftalic cu puritate de 87% [145].

Separarea acizilor pe baza solubilităţii diferite a sărurilor. Sărurile alcaline sau de amoniu ale acizilor ftalici au solubilitatea diferită în alcooli miscibili cu apa, de exemplu propanol [146].

Dizolvînd amestecul de săruri ale acizilor izoftalic şi tereftalic în unul dintre aceşti dizolvanţi se separă o fază solidă care este tereftalatul respectiv insolubil şi un filtrat care conţine izoftalatul solubil.

Solubilitatea foarte mică a sărurilor de potasiu, de sodiu, de amoniu sau de taliu, sau hexametilen-diamină ale acidului tereftalic în soluţiile apoase a sărurilor corespunzătoare ale acidului izoftalic la 25°C permite separarea cantitativă a amestecului de tereftalat şi izoftalat [145—148].

Separarea amesteclui de acid tereftalic şi acid *o*-ftalic se bazează pe solubilitatea mare a ultimului în apă la cald, acidul tereftalic fiind practic insolubil.

Scanned with OKEN Scanner

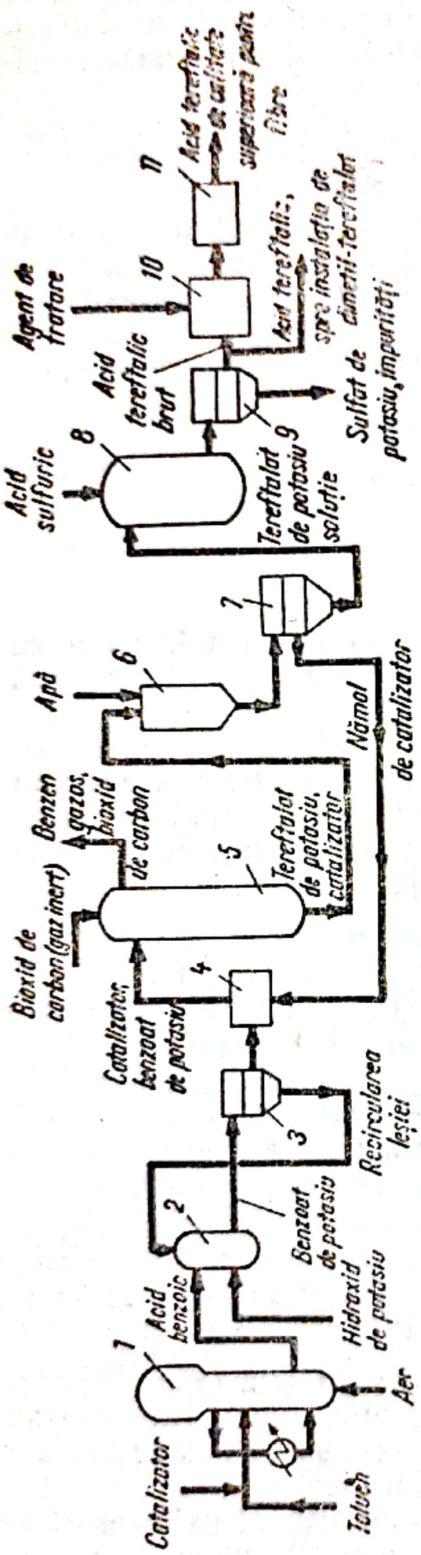
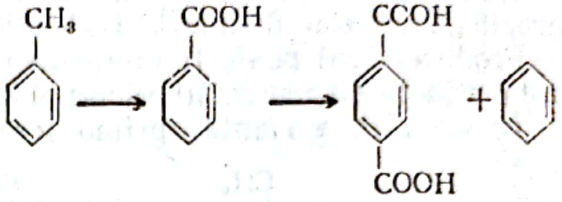


Fig. VII.63. Schema instalaţiei de obţinere a acidului tereftalic din toluen:
1, 5, 8 — reactoare; *2* — vas de neutralizare; *3, 7, 9* — centrifuge; *4, 11* — uscătoare; *6* — vas de dizolvare; *10* — vase de tratare.

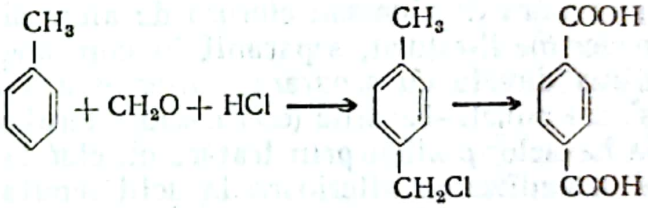
8) Obţinerea acidului tereftalic din toluen. Toluenul se poate transforma în acid tereftalic pe mai multe căi, dintre care două au găsit aplicare industrială şi semiindustrială:

— Oxidarea la acid benzoic, urmată de disproporţionarea la acid tereftalic:



Acest procedeu constituie o extindere a procesului Henkel şi este aplicat de firma Mitsubishi Chem. Ind. (Japonia).

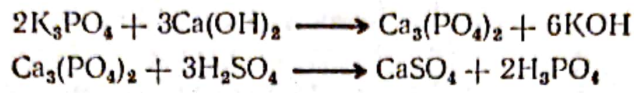
— Clor-metilarea la *p*-clor-metiltoluen, care este oxidat (procedeul Bergbau-Forschung):



Disproporţionarea sărurilor de potasiu ale acidului benzoic are loc în condiţii asemănătoare izomerizării acizilor ftalici [149] (fig. VII.63). Benzoatul de potasiu, amestecat cu catalizator recirculat (săruri de cadmiu şi de zinc) este uscat, peletizat şi introdus în reactor, sub presiune de bioxid de carbon. Reactorul are o zonă superioară separată prin plăci şi o zonă inferioară goală, în care se aglomerează produsul de reacţie. Benzenul format părăseşte reactorul pe la partea superioară împreună cu bioxidul de carbon şi este separat, gazul fiind recirculat.

Tereftalatul de potasiu este transformat în acid tereftalic prin dizolvare (şi centrifugare pentru separarea catalizatorului) şi acidulare cu acid sulfuric.

Soluţia de sulfat de potasiu este dirijată spre obţinerea de îngrăşăminte [150]. În altă variantă [151], acidul tereftalic este pus în libertate cu acid fosforic, iar fosfatul de potasiu separat în componente şi recirculat după următoarea succesiune de reacţii:

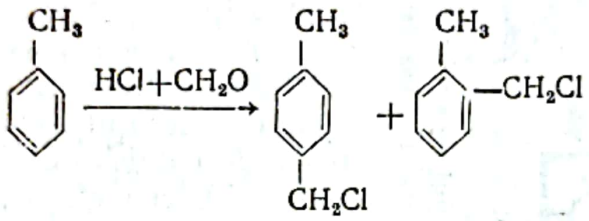


$$2K_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6KOH$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

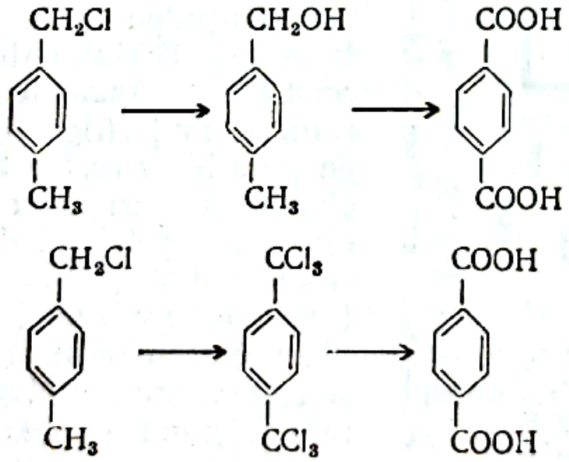
Randamentul global este de 70% faţă de toluen. Timpul de reacţie la disproporţionare este de numai 1/4—1/5 din cel al izomerizării acidului ftalic.

Produsul brut poate fi supus unei purificări suplimentare în cazul folosirii ca acid la obţinerea fibrelor poliesterice.

În cealaltă variantă, prima treaptă este cloro-metilarea toluenului:



Cloro-metilarea toluenului se realizează prin tratarea toluenului cu formaldehidă şi acid clorhidric la 55—70°C, fără catalizatori, sau în prezenţă de clorură de zinc sau clorură de aluminiu. Se obţine un amestec de *o*-şi *p*-clor-metil-toluen, separabil în componente prin distilare. Se preferă oxidarea directă cu separarea ulterioară a acidului *o*-ftalic, transformarea în alcool *p*-metil-benzilic (eterul sau esterul său) şi oxidarea acestuia, clorurarea la hexaclor-*p*-xilen prin tratare cu clor la 50—60°C sub radiaţii ultraviolete şi saponificarea ulterioară la acid tereftalic [152]:



p-Clor-metil-toluenul se poate transforma direct în acid tereftalic prin oxidare cu unul din agenţii obişnuiţi: aer, acid azotic, bioxid de mangan şi acid sulfuric etc., sau în două faze prin oxidare cu acid azotic la acid *p*-toluic şi transformarea acestuia în acid tereftalic cu $KMnO_4$.

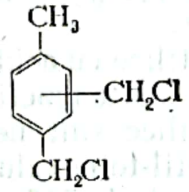
În procedeul pus la punct de firma Bergbau-Forschung, oxidarea clormetil-benzenului se efectuează cu acid azotic [153, 154].

Reacţia de clor-metilare este greu de realizat. Se lucrează cu acizi minerali cu acţiune corosivă puternică, timp de 6—25 h, astfel încît cu acest procedeu nu se poate lucra în mod continuu.

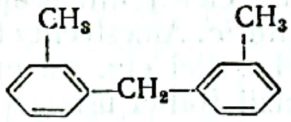
Cu toate încercările efectuate nu s-au putut înlătura dezavantajele unui timp de reacţie îndelungat şi formarea unor produse nedorite care pot fi separate. Reacţia este favorizată de concentraţii mari în acid clorhidric.

Prin folosirea unor catalizatori, ca de exemplu clorură de zinc, se poate realiza scurtarea timpului de reacţie, însă se impune separarea şi regenerarea costisitoare a catalizatorului (formarea de cantităţi mai mari de produse secundare).

La cloro-metilarea toluenului, ca produse secundare rezultă *bis*-(clor-metil)-toluenul:



şi produse de condensare de tipul:



Această condensare are loc foarte uşor, chiar la încălzire şi distilare.

Un alt produs secundar care se formează este *o*-clor-metil-toluenul; izomerul *meta* poate fi identificat numai sub formă de urme. S-a încercat modificarea raportului dintre izomeri prin schimbarea temperaturii, timpului de reacţie, concentraţia reactanţilor, prezenţa apei şi a unor catalizatori. Astfel, în fază apoasă, fără catalizator, la 55°C şi o conversie de 95%, după 25 h s-a obţinut aproximativ 80% din compusul *para*.

Pentru a nu se produce în afară de *o*-clor-metil-toluen care se obţine în mod obligatoriu şi pierderi sub formă de produse secundare, trebuie să se realizeze o conversie totală fără catalizator, într-un timp scurt, deoarece numai în cazul unor perioade de reacţie scurte se poate înlătura o supraclormetilare şi o condensare. Este necesară menţinerea unei concentraţii mari în acid clorhidric şi o bună amestecare a fazelor prin introducerea acidului clorhidric gazos în amestecul cu temperatura 50—70°C.

O conversie bună se realizează atunci cînd faza apoasă a soluţiei de reacţie este saturată la rece cu acid clorhidric, iar apoi este introdusă din nou în vasul de reacţie cu o temperatură de 70°C. În acest timp, acidul clorhidric intră în reacţie înainte de a se evacua sub formă de gaze.

Astfel, se obţine în mod forţat, pentru un timp scurt, o concentraţie mai mare în acid clorhidric decît cea care corespunde solubilităţii în apă. Astfel, întreaga reacţie poate fi redusă la mai puţin de 2 h, cînd toluenul este convertit practic total. Acest procedeu se aplică în general şi este foarte specific. În aceste condiţii benzenul nu este atacat. În toluen, şi în alţi benzeni monoalchilici intră numai o singură grupă clor-metilică. Toţi xilenii sînt diclormetilaţi aproape cantitativ.

În instalaţia industrială experimentală acest proces a fost efectuat în trei vase cu agitatoare, cuplate în serie, În primul vas s-a obţinut o conversie de aproximativ 65%, în cel de al doilea de aproximativ 85%, iar în cel de al treilea de aproximativ 97%. Pe oră se poate cloro-metila aproximativ 1/10 din volumul vaselor de reacţie. Datorită timpului de reacţie foarte scurt s-au găsit numai 2% produse secundare. Randamentul este de 98% mol. clormetil-toluen (57% *p*- şi 43% *o*-) cu 1% (raportat la toluen) produse de condensare şi 1% toluen neconvertit.

Oxidarea unei grupe clor-metilice cu acid azotic poate fi efectuată la temperaturi joase, deoarece clorul este foarte reactiv în catena laterală. În schimb, pentru oxidarea unei grupe alchilice sînt necesare temperaturi şi presiuni mai înalte. Prin oxidarea clor-metil-toluenului în condiţii severe, într-o singură treaptă se obţine un randament de 78% compus *para*, produsul obţinut conţinînd 88% acid tereftalic. Prelucrarea acestui amestec de oxidare este însă atît de grea, încît nu se poate obţine, în condiţii rentabile, acid tereftalic pur.

La o presiune normală, clorul din grupa CH_2Cl se scindează, cantitativ, sub formă de acid clorhidric. Amestecul obţinut, constînd din acid toluic aldehidă toluică, acizi dicarboxilici etc. s-a putut oxida apoi sub presiune, fără nici o dificultate, la acizii ftalici urmăriţi.

Problema oxidării compuşilor clor-metilici a fost rezolvată prin introducerea în prealabil a unei faze de oxidare fără presiune. În fig. VII.64—VII.66 sînt reprezentate variaţiile conversiei şi purităţii produsului în funcţie de timpul de oxidare şi de concentraţia acidului azotic. După aproximativ 90 min se constată o conversie, practic cantitativă.

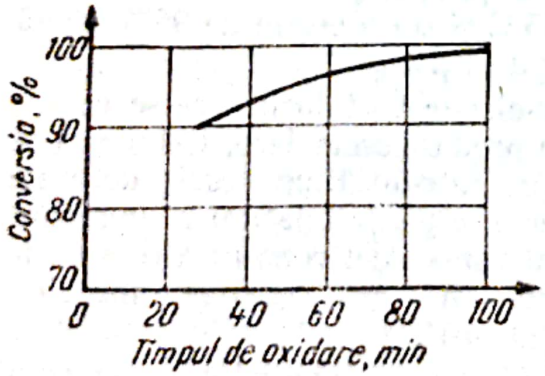


Fig. VII.64. Variaţia conversiei în funcţie de timpul de oxidare la 85°C şi la o densitate a acidului azotic de 1,23 g/cm³.

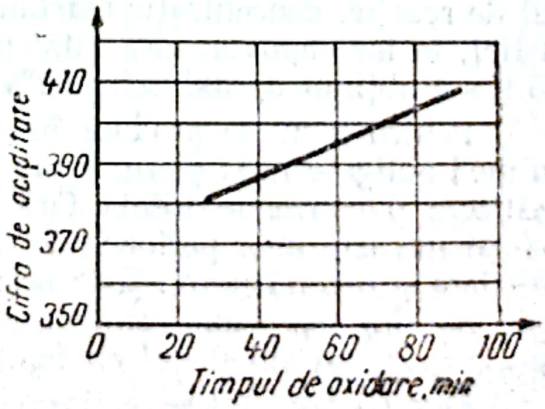


Fig. VII.65. Variaţia cifrei de aciditate în funcţie de timpul de oxidare la 86°C şi la o densitate a acidului azotic de 1,23 g/cm³.

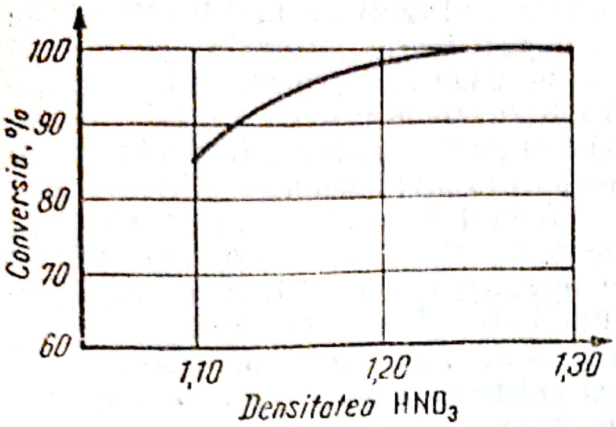


Fig. VII.66. Variaţia conversiei în funcţie de densitatea acidului azotic la 85°C şi timp de reacţie 90 min.

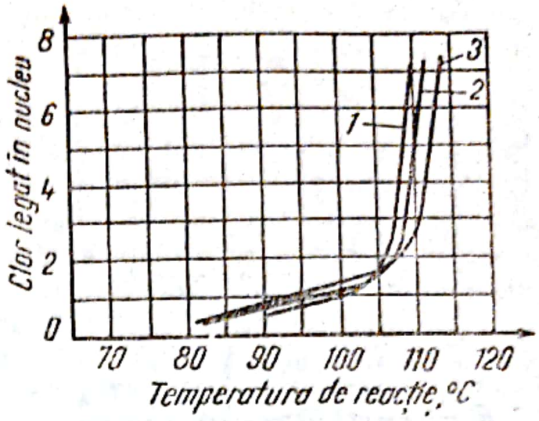


Fig. VII.67. Clorurarea în nucleu, la oxidarea fără presiune a clor-metil-toluenilor, în funcţie de temperatura de reacţie la diferite densităţi ale acidului azotic timp de 90 min:
1 — 1,23 g/cm³; *2* — 1,26 g/cm³; *3* — 1,28 g/cm³.

În produsele de oxidare s-a găsit clor legat în nuclee.

Conţinutul în produse halogenate în nucleu creşte o dată cu creşterea temperaturii, după cum se vede din fig. VII.67.

La temperaturi de sub 90°C, conţinutul în produse clorurate în nucleu a scăzut atît de mult, încît pierderile nu mai prezintă nici o importanţă. La aceste temperaturi reacţia se desfăşoară încă cu o viteză suficientă.

Acidul clorhidric gazos care se formează cu ocazia oxidării poate fi dirijat, împreună cu oxizii de azot spre o instalaţie de regenerare, în care ambele gaze pot fi recuperate. Oxizii de azot servesc la concentrarea soluţiilor de oxidare.

Amestecul obţinut în treapta de oxidare fără presiune poate fi oxidat în continuare, direct sub presiune. Aceste produse intermediare de oxidare au o afinitate mai puternică faţă de soluţia apoasă de oxidare decît hidrocarburile pure de exemplu. În consecinţă, ele pot fi oxidate în condiţii mai blînde, obţinîndu-se astfel compuşi nedoriţi mai puţini.

Acest lucru reiese clar dintr-o comparaţie între conţinutul în azot al acestor produse de oxidare. Acidul tereftalic brut astfel obţinut conţine 0,1% azot.

Pentru efectuarea pe scară industrială a acestei oxidări, metoda cea mai corespunzătoare este de a se introduce amestecul de oxidare, cu ajutorul unei pompe de dozare, într-o ţeavă încălzită la 160—170°C sub o presiune de 20 at. În aceste condiţii, acidul tereftalic format este, practic, insolubil şi este scos la capătul reactorului în amestec cu acidul *o*-ftalic, dizolvat. Acidul tereftalic este seaparat prin centrifugare sub formă de granule, iar după o răcire ulterioară, se separă acidul *o*-ftalic cristalizat.

Temperaturile de oxidare indicate au fost alese pe considerentul că există pericolul descompunerii acidului *o*-ftalic. În timp ce la aceste concen-

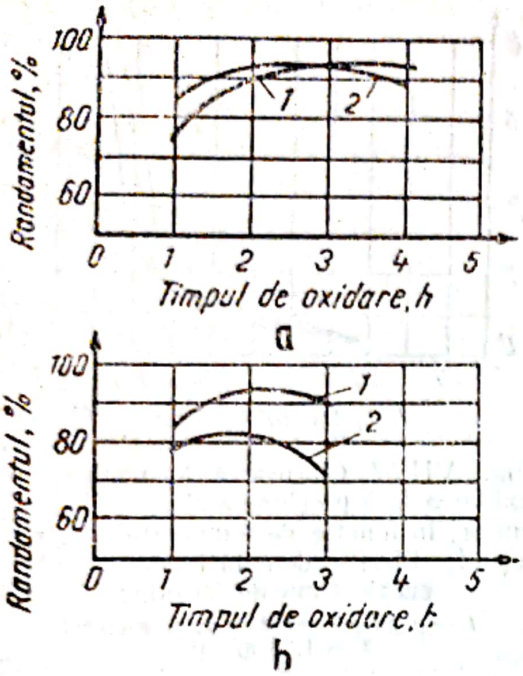


Fig. VII.68. Variaţia randamentului la oxidarea sub presiune cu HNO_3 32% în funcţie de timpul de oxidare:
a — la 160°C; *b* — la 170°C; *1* — acid tereftalic; *2* — acid *o*-ftalic.

traţii în acid azotic, acidul tereftalic este descompus foarte puţin la temperaturi de peste 230°C, pentru menţinerea acidului *o*-ftalic trebuie să se aleagă temperaturi mai joase şi în consecinţă un timp de reacţie ceva mai îndelungat (fig. VII.68).

Acidul tereftalic obţinut nu conţine acid *o*-ftalic. Acidul *o*-ftalic trebuie purificat în orice caz. Randamentele obţinute în instalaţia experimentală au fost de 88% mol. acid tereftalic din compusul *para* existent şi 81% mol. acid *o*-ftalic din compusul *orto* existent, respectiv 50% (teoretic) din toluen au fost transformate în acid tereftalic şi 35% în acid *o*-ftalic. Acidul tereftalic brut obţinut este adecvat pentru a fi esterificat cu metanol direct după uscare.

Încercări de reducere a coroziunii s-au efectuat prin saponificare cu soluţii alcaline sub presiune la 120—130°C (fig. VII.69).

Numai o mică parte din metil-benzil-alcool rămîne dizolvată în excesul de apă. Pînă la un conţinut de circa 5% ioni de clor, soluţia de saponificare poate fi folosită pentru mai multe şarje; după aceasta, viteza de reacţie scade în mod vizibil iar formarea de eter creşte.

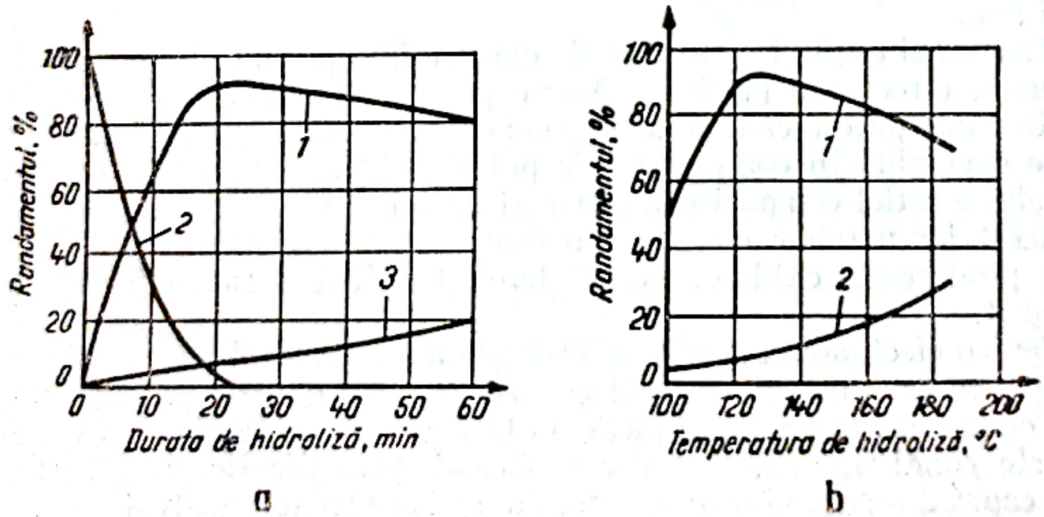


Fig. VII.69. Hidroliza clor-metil-toluenului în funcţie de durata şi de temperatura de hidroliză:
a — durata de hidroliză la 125°C: *1* — metil-benzil-alcool; *2* — clor-metil-toluen; *3* — produse de condensare; *b* — temperatura de hidroliză timp de 30 min: *1* — metil-benzil-alcool; *2* — produse de condensare.

Oxidarea sub presiune a acestui produs poate fi efectuată continuu. Condiţiile de oxidare şi randamentele sînt practic aceleaşi ca cele descrise anterior.

Schema unei instalaţii este reprezentată în fig. VII.70.

Temperatura este de 70°C la cloro-metilare şi 90°C la prima treaptă de oxidare, care are loc cu acid azotic de 40%. A doua treaptă de oxidare are loc la 20 at şi 160°C.

9) Purificarea acidului tereftalic. Modul de purificare al acidului tereftalic depinde de procedeul prin care a fost obţinut şi de condiţiile de puritate impuse produsului. Procedeele de purificare sînt îngreuiate de solubilitatea foarte mică a acidului tereftalic în majoritatea dizolvanţilor uzuali şi de temperatura sa de topire foarte înaltă. Purificarea acidului tereftalic face obiectul unei abundente literaturi de brevete.

În mod obişnuit se trece acidul tereftalic într-o sare solubilă şi se precipită, sau se cristalizează dintr-un dizolvant potrivit.

Purificarea acidului tereftalic se poate realiza prin dizolvarea produsului brut în hidroxid de sodiu sau de amoniu, decolorare cu cărbune activ şi filtrare.

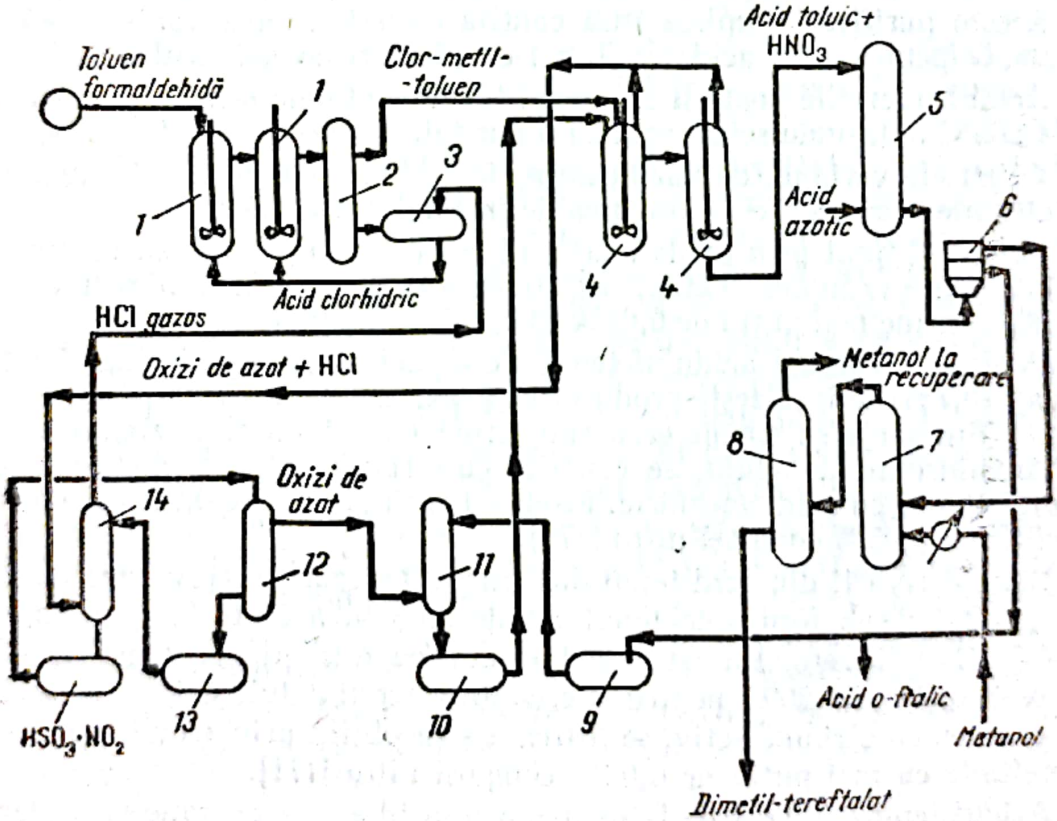


Fig. VII.70. Schema instalaţiei de cloro-metilare:

1 — reactor de cloro-metilare; *2* — separator; *3* — vas pentru absorbţia acidului clorhidric; *4* — reactor de oxidare; *5* — reactor de oxidare la 20 kgf/cm²; *6* — centrifugă; *7* — reactor de esterificare în strat fluidizat; *8* — coloană pentru desorbţia metanolului; *9*, *10* — rezervor pentru acid azotic; *11* — coloană pentru absorbţia oxizilor de azot; *12* — coloană de denitrare; *13* — rezervor pentru acid sulfuric; *14* — coloană de spălare cu acid sulfuric.

Din filtrat se obţine acid tereftalic prin acidulare cu acid sulfuric sau cu acid clorhidric [155]. Precipitatul obţinut se spală cu apă fierbinte sau cu toluen. Tot prin dizolvare în alcalii se purifică acizii tereftalic şi izoftalic de catalizator (cobalt, mangan, nichel) prin filtrare şi tratare cu NaClO.

Solubilitatea foarte mică a acidului tereftalic în comparaţie cu cea a substanţelor care-l însoţesc permite extragerea lor fără a trece şi acidul tereftalic în soluţie.

Astfel, poate fi folosit metanolul sau alcoolul etilic cald, eterul etilic [156, 157].

Acidul tereftalic se poate purifica şi prin recristalizare din dimetil-formamidă, recristalizare care poate fi efectuată şi în proces continuu. Ca dizolvanţi s-au mai propus acid benzoic [159], dimetil-sulfoxid [160], apă sub presiune (operare în echipament căptuşit cu titan) [161], acizi toluici [162], N- metil-pirolidonă [163, 164] (cu formare de sare, filtrare, spălare cu apă fierbinte pentru regenerarea ciclului), compuşi ciclici (tetrahidrofuran), 1,4-dioxan [165], anhidride, soluţii apoase de lactone [166] etc.

Aceste purificări implică însă cantităţi mari de dizolvanţi (5—50 p. în greutate pentru 1 p. acid tereftalic) cu pierderi considerabile.

Acidul tereftalic poate fi separat de acidul *p*-toluic prin cristalizare din apă la 260°C obţinîndu-se un acid cu o puritate de 99—100% [167, 168].

Diferitele variante de purificare aplicate industrial depind şi de procedeul de sinteză care duce la formarea de impurităţi specifice.

Acidul obţinut prin oxidare cu acid acetic se poate purifica prin dizolvare în alcalii sau în alcool etilic şi tratarea soluţiei la 70°C cu bioxid de sulf. Produsul conţine mai puţin de 0,01% compuşi nitro [169].

Pentru purificarea acidului tereftalic de acizi monocarboxilici şi nitro-derivaţi (0,7%) se încălzeşte produsul la 400°C într-un vas închis. Aproximativ 15% din şarjă se recuperează sub formă de sublimat. Reziduul se dizolvă în hidroxid de sodiu, se clarifică cu cărbune activ şi din soluţie se precipită acidul cu acid clorhidric. Produsul obţinut conţine 0,9% acizi monocarboxilici şi 0,05% compuşi nitro [170].

Nitro-derivaţii din acid tereftalic brut se îndepărtează prin trecerea acidului tereftalic sub formă de tereftalat de amoniu apoi tratare cu cărbune la 70—71°C şi filtrare. Filtratul se tratează cu ditionit de sodiu la 65°C apoi se răceşte la 20°C pentru a cristaliza tereftalatul. Cristalele se tratează din nou cu cărbune activ, se filtrează şi se obţine prin acidularea acidului tereftalic cu mai puţin de 0,05% compuşi nitro [171].

Acidul tereftalic brut de la oxidarea cu acid azotic se tratează cu tetraclorură de carbon care dizolvă impurităţile şi produşii secundari şi apoi se recristalizează din alcool fierbinte.

Produsul de la oxidare a xilenului cu compuşi cu sulf este impurificat cu sulf şi azot. Azotul este conţinut sub formă de ftalat de amoniu şi ftalamide.

Pentru a îndepărta din produs azotul, se încălzeşte la 400—700°C cu apă şi acid toluic şi se acidulează cu acid sulfuric. Se separă acizii liberi şi amidele. În cazul acidului tereftalic se introduce acid benzoic. Amidele se convertesc la 400—700°C la mononitril (benzonitril sau tolunitril) care se separă sub formă de vapori [172]. Produsul astfel obţinut conţine 0,01—0,006% azot determinat ca amoniac.

Îndepărtarea sulfului se realizează prin distilarea amestecului de reacţie cu abur, pentru a îndepărta hidrogenul sulfurat şi amoniacul, răcire, filtrare; prin tratarea în continuare a filtratului cu cărbune şi prin acidulare se obţine produs liber de sulf [173]. Purificarea de sulf se poate efectua şi prin extracţie cu sulfură de carbon.

Amidele din produsul de oxidare sînt convertite la săruri cu hidroxid de sodiu.

Separarea produsului de sulful precipitat este îmbunătăţită prin reducerea treptată a presiunii amestecului de reacţie, polisulfurile — produs secundar — se descompun şi sulful se separă sub formă de hidrogen sulfurat gazos sau sub formă de compuşi solubili. Produsul evacuat din vasul de reacţie se acidulează cu acid sulfuric pentru a pune în libertate acidul tereftalic.

Precipitatul obţinut se fierbe cu hidroxid de sodiu pînă nu mai degajă amoniac, iar după acidulare, acidul ftalic poate fi recuperat prin filtrare.

10) **Esterificarea acidului tereftalic.** Acidul tereftalic, acidul *p*-toluic şi monometil-tereftalatul — intermediari în obţinerea dimetil-tereftalatului prin diferite procedee descrise mai înainte — se pot esterifica cu metanol la temperatura de fierbere a acestuia sub presiune normală, în prezenţă de catalizatori: acizi, trifluorură de bor, pămînt acid. Randamentele esterificării se pot îmbunătăţi prin folosirea unor agenţi de deshidratare ca sulfatul de metil, dimetil-sulfoxid, carbonatul de metil, dimetoxi-propanul [174].

Timpul necesar esterificării catalizate cu acid sulfuric se poate reduce şi prin ridicarea temperaturii şi a presiunii în mod corespunzător, folosind 1—10 p. acid sulfuric şi 15—20 p. metanol la 100—200°C.

Realizarea industrială a acestei variante este foarte dificilă din cauza timpilor de reacţie deosebit de mari (10-30 h) şi a greutăţilor legate de coroziune şi îndepărtarea catalizatorului. Eventual, vitezele de reacţie se pot mări prin adăugarea de agenţi catalitici şi de deshidratare foarte energici cum ar fi, oleum sau trioxidul de sulf, în cantităţi relativ mari [175].

Ca atare se preferă esterificarea necatalitică la 150—300°C, la presiune corespunzătoare (20—130 at) [1,13—20] chiar şi în condiţii supracritice [176].

Esterificarea acidului tereftalic cu metanol în mare exces (40 : 1 molar) a fost studiată pentru stabilirea condiţiilor optime într-o instalaţie a cărei schemă este reprezentată în fig. VII.71. Echilibrul corespunzător unei conversii de circa 94% se atinge în circa 2 h la 250°C (fig. VII.72) pentru a fi atins doar în 20 min la 300°C (fig. VII.73) la temperaturi supracritice (tempe-

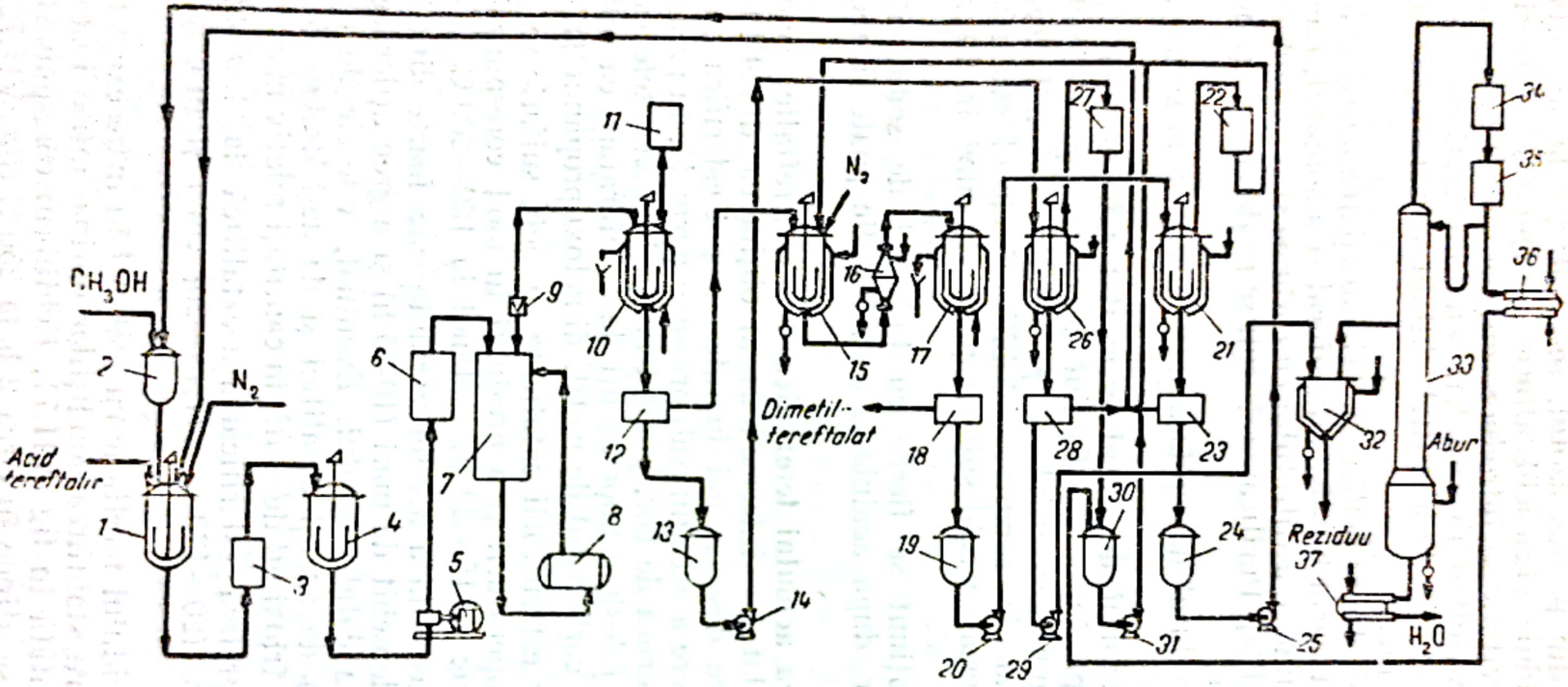


Fig. VII.71. Schema instalației experimentale de esterificare a acidului tereftalic:

1 — vas de amestecare; *2* — vas de dozare; *3* — filtru; *4* — colector de suspensie; *5* — pompă plunger; *6* — preîncălzitor; *7* — reactor; *8* — evaporator pentru fluidul de încălzire; *9* — supapă; *10*, *17* — vase de cristalizare; *11* — refrigerent de reflux; *12*, *18*, *23*, *28* — centrifuge; *13*, *19*, *24* — recipiente pentru apă mamă; *14*, *20*, *25*, *29*, *31* — pompe centrifuge; *15* — vas de dizolvare; *16* — filtru cald; *21*, *26* — blaze de distilare; *22*, *27*, *34*, *35*, *36*, *37* — schimbătoare de căldură; *30* — recipient de metanol; *32* — blază de evaporare; *33* — coloană de distilare.

Scanned with OKEN Scanner

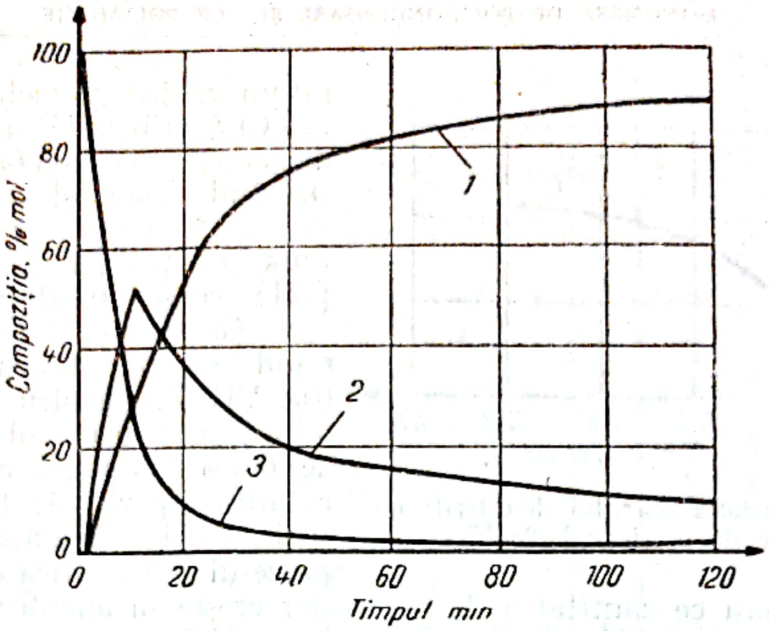


Fig. VII.72. Variația compoziției produsului de esterificare în funcție de timp la 250°C:
1 — acid tereftalic; *2* — monometil-tereftalat; *3* — dimetil-tereftalat.

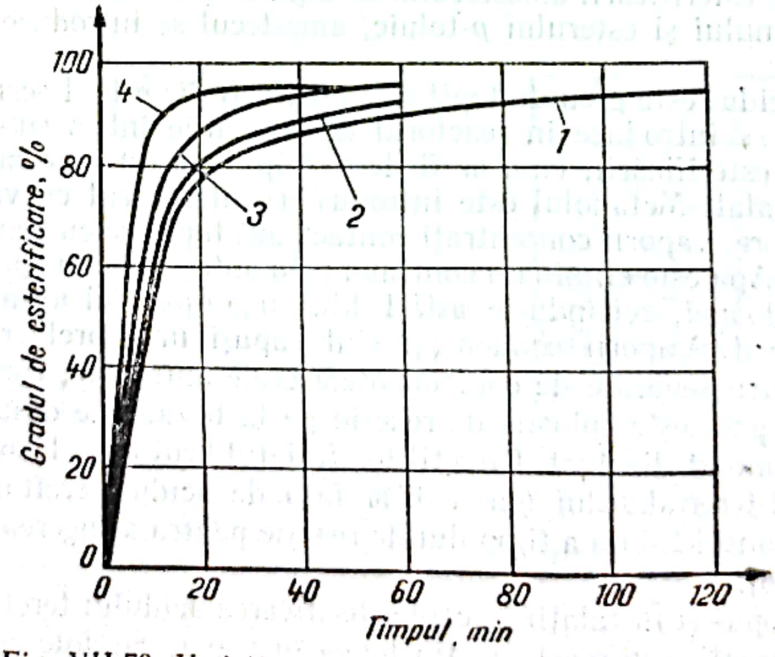


Fig. VII.73. Variația gradului de esterificare în funcție de timp la diferite temperaturi:
1 — 250°C; *2* — 270°C; *3* — 280°C; *4* — 300°C.

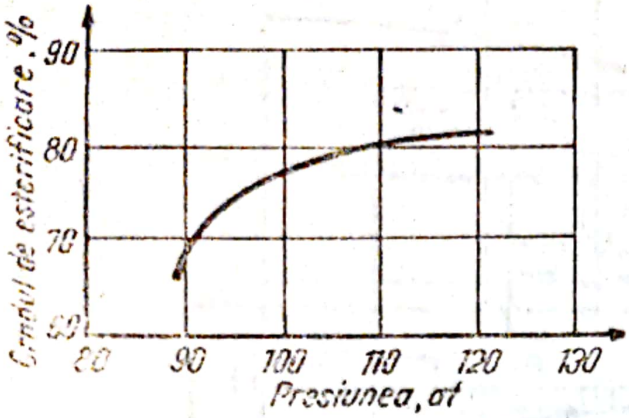


Fig. VII.74. Variaţia gradului de esterificare în funcţie de presiune la 250°C.

ratura critică a metanolului fiind 240°C) faza lichidă dispare şi rapid dispare şi cea solidă (acid tereftalic), sistemul devenind omogen. Viteza de esterificare creşte cu presiunea pînă la 100 at, rămînînd constantă peste această limită (fig. VII. 74).

Gradul de esterificare creşte rapid cu raportul metanol: acid (fig VII 75), pentru a atinge o limită şi a scădea apoi. În cantităţi de 0,5% apa poate avea o acţiune catalitică pozitivă; la concentraţii mai mari, prezenţa ei frînează procesul de esterificare (fig. VII.76).

Pe măsură ce cantitatea de monoester creşte în amestecul de reacţie, solubilitatea acidului tereftalic creşte (fig. VII.77).

Esterificarea necatalitică sub presiune se poate realiza discontinuu, în autoclavă, la 170°C cu 7—12 ori cantitatea teoretică de metanol [176]. Procedeele aplicate industrial sînt continue, lucrîndu-se în coloane parţial înecate, în care o topitură sau o suspensie de acid aromatic este trecută în contracurent cu vaporii supraîncălziţi ai alcoolului alifatic inferior, la 180—350°C şi 3—70 at [177]. Coloana de reacţie (fig. VII.78) este un turn cilindric împărţit în secţiuni pe talere conectate cu conducte de lichid şi de vapori.

În cazul esterificării amestecului de oxidare provenit din oxidarea simultană a *p*-xilenului şi esterului *p*-toluic, amestecul se introduce sub formă de topitură.

Dacă acidul este greu de topit (acidul tereftalic este descris ca un „nisip organic"), el se introduce în reactorul de suspensie într-o substanţă lichidă în condiţiile esterificării, cum ar fi de exemplu un ester aromatic sau chiar dimetil-tereftalat. Metanolul este introdus în contracurent cu vapori supraîncălziţi. Ca atare, vaporii concentraţi contactează topitura cu concentraţie mică în acid liber. Apa este eliminată continuu prin antrenare cu vaporii de metanol prin capul coloanei, evitîndu-se astfel hidroliza esterului format şi deplasîndu-se echilibrul. Vaporii condensaţi sînt supuşi unei prelucrări (de obicei distilare) pentru separare de componentele grele antrenate, care se recirculă.

Esterul părăseşte coloana de reacţie pe la bază, este destins şi apoi separat de metanolul dizolvat. Dimetil-tereftalatul brut trece la purificare. Prezenţa dimetil-tereftalatului (circa 37% faţă de acidul tereftalic) contribuie la scurtarea considerabilă a timpului de reacţie pentru atingerea unei conversii avansate [178].

S-au propus şi instalaţii în care esterificarea acidului tereftalic are loc în condiţii supracritice în reactoare tip ţeavă în ţeavă. Se folosesc temperaturi de 275°C şi presiuni de 125 at. Acidul tereftalic se introduce sub formă de suspensie în monometil-tereftalat şi metanol. Timpul de reacţie este de circa

57—3578

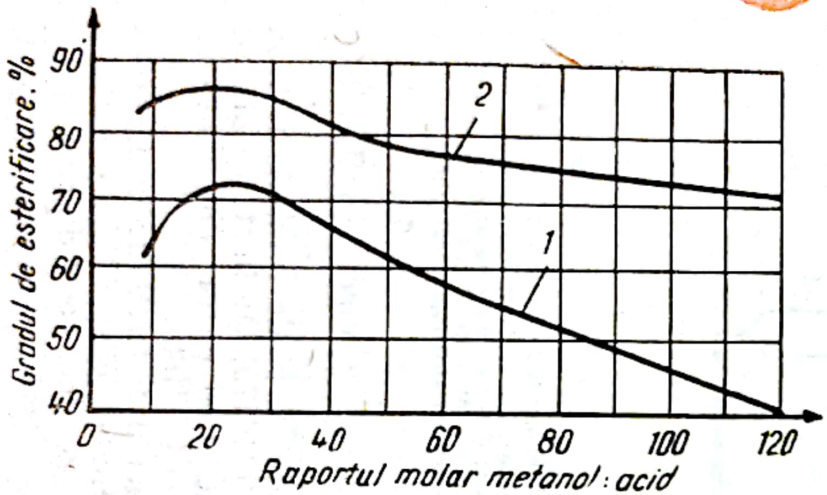


Fig. VII.75. Variaţia gradului de esterificare în funcţie de raportul molar metanol: acid tereftalic la 250°C şi la diferiţi timpi de esterificare:
1 — 15 min; *2* — 30 min.

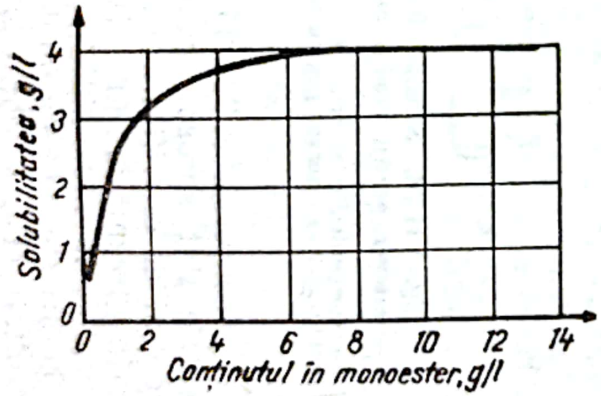


Fig. VII.77. Variaţia solubilităţii acidului tereftalic în apă în funcţie de conţinutul în monometil-tereftalat la 20°C.

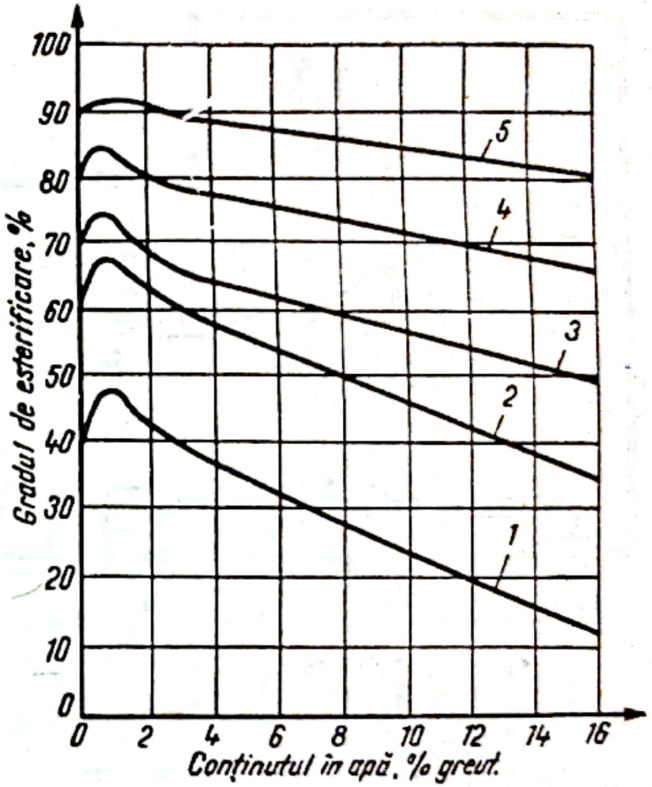


Fig. VII.76. Variaţia gradului de esterificare în funcţie de conţinutul în apă şi de durata procesului la 250°C:
1 — 15 min; *2* — 22,5 min; *3* — 30 min; *4* — 45 min; *5* — 120 min.

Scanned with OKEN Scanner

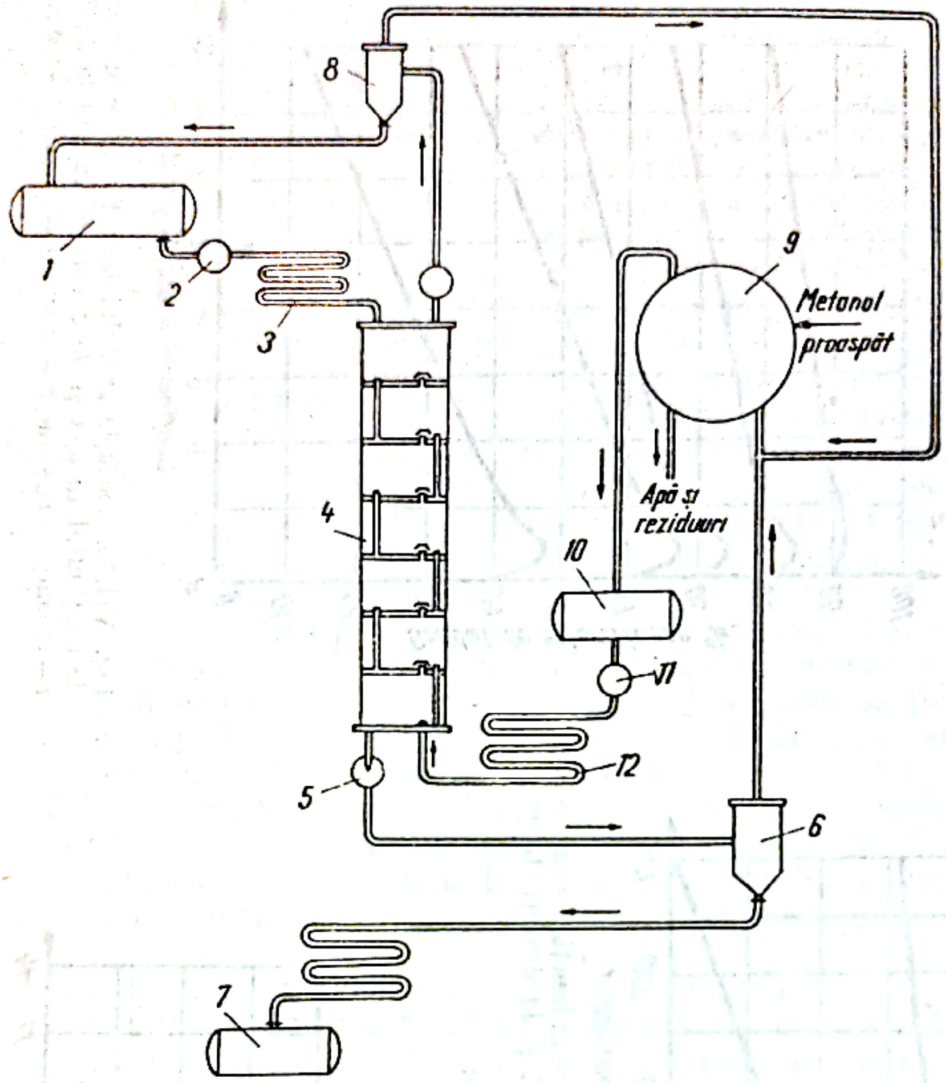


Fig. VII.78. Schema instalaţiei de esterificare sub presiune:
1 — rezervor pentru produs oxidat; *2, 11* — pompe; *3* — preîncălzitor; *4* — coloană de esterificare; *5* — reductor de presiune; *6* — vas de detentă; *7* — rezervor pentru ester brut; *8* — separator; *9* — sistem pentru distilarea metanolului; *10* — rezervor pentru metanol brut. *12* — evaporator-supraîncălzitor.

45 min, cu o conversie de 92—95%. Prin recircularea monometil-tereftalatului randamentele sînt aproape cantitative.

Procesul de esterificare a acidului tereftalic se poate conduce în două trepte, prima treaptă la 240°C, iar a doua la 300°C [179] sau în strat fluidizat de catalizator, la 150—350°C, stratul catalitic fiind format din hidroxizi, silicaţi, boraţi etc. ai elementelor din grupa I—IV [180].

Rezultate bune se obţin la esterificarea acidului tereftalic în strat fluidizat la 280°C. Se foloseşte acid tereftalic granulat (60—250 μ) în prezenţă de catalizatori, săruri de metale grele (fosfat de zinc, borat de zinc, fosfat de fier) precipitate pe gel de silice. Catalizatorul este, de asemenea, flui-

dizat, cu particule cuprinse între 200 şi 500 μ. În aceste condiţii se obţine o conversie la dimetil-tereftalat de 40—50%, cu randamente de 99,5%, restul de produs fiind constituit practic numai din monometil-esterul acidului tereftalic.

Dacă după acest strat se introduce o a doua treaptă de esterificare, cu strat fix sau tot fluidizat de catalizator, se poate micşora conţinutul în monoester la 0,5—2%.

Pe anumite suporturi de catalizator — gel de silice cu anumite structuri, dimensiuni de pori, grupe OH pe suprafaţă — se obţin conversii de 82%, cu randamente de 99,9% [181].

Reacţia este considerată ca o transesterificare a acidului tereftalic cu esterii acidului silicic formaţi pe suprafaţa catalizatorului.

Activitatea catalitică a gelului de silice se datoreşte capacităţii grupelor OH acide, libere, ale suprafeţei gelului de silice de a forma esteri cu alcooli alifatici inferiori. Aceste grupe de metil-esteri ai acidului silicic formate primar pe suprafaţa gelului se transformă în cursul unei a doua reacţii cu acidul tereftalic în primul rînd în monometil-ester, cu formarea din nou a grupei OH a acidului silicic, care este, însă, din nou esterificat cu metanol. Astfel, prima treaptă a reacţiei trebuie considerată drept o reesterificare care are loc între metil-esterul acidului silicic şi acidului tereftalic la monometil-tereftalat şi acid silicic liber. Monometil-esterul care la temperatura de reacţie se află în stare gazoasă, este convertit la dimetil-esterul acidului tereftalic la trecerea prin straturile de catalizator. Conversia are loc în strat fluidizat cu o altă grupă de metil-ester a acidului silicic într-o a doua succesiune de trepte şi anume: 1) difuziunea spre catalizator; 2) adsorbţia pe catalizator; 3) reacţia (reesterificarea); 4) desorbţia şi 5) separarea prin difuziune din catalizator. Desăvîrşirea conversiei ulterioare a monometil-tereftalatului la dimetil-tereftalat depinde de numărul grupelor de esteri ai acidului silicic disponibile, de timpul de staţionare al amestecului de metanol şi monometil — ester pe catalizator la o anumită viteză a fluxului în faza gazoasă şi de diametrul porilor şi repartizarea porilor catalizatorului.

Treapta care determină viteza reacţiei globale a transformării acidului tereftalic la dimetil-tereftalat o constituie viteza de formare şi capacitatea de regenerare a grupelor de ester al acidului silicic pe suprafaţa golului activ.

Reacţia primară a acidului tereftalic la monometil-tereftalat decurge între acidul tereftalic solid şi grupele de ester al acidului silicic aflate în stare solidă pe suprafaţă. Tranziţia moleculelor acidului tereftalic la catalizator se desfăşoară probabil sub forma unei difuziuni a stratului limită a moleculelor de pe suprafaţa granulei de acid tereftalic, a căror coeziune a fost redusă pe cale termică. Datorită schimbului intens de substanţe din stratul fluidizat, cum şi capacităţii mari de regenerare a grupelor esterice ale catalizatorului de gel de silice se realizează la conversia acidului tereftalic cu metanol la dimetil-tereftalat, în prezenţa gelului de silice drept catalizator, conversii şi randamente teoretice mari.

În fig. VII.79 este reprezentată schema unei instalaţii de esterificare lucrînd după acest procedeu.

Scanned with OKEN Scanner

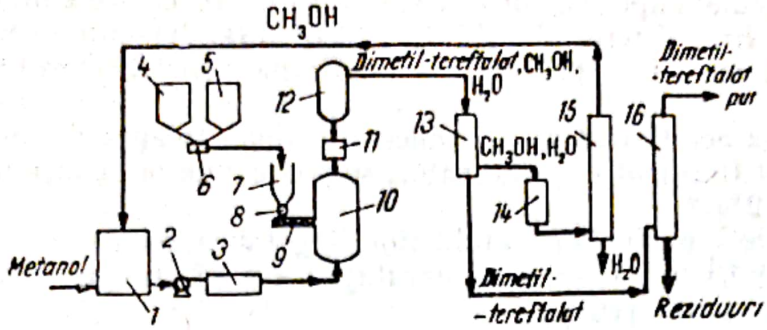


Fig. VII.79. Schema tehnologică a instalaţiei de esterificare a acidului tereftalic în strat fluidizat:

1 — rezervor pentru metanol; *2* — pompă de dozare; *3* — evaporator; *4* — rezervor pentru catalizator; *5* — rezervor pentru acid tereftalic; *6* — malaxor; *7* — rezervor de amestec; *8* — dispozitiv de trecere; *9* — melc de dozare; *10* — reactor de esterificare treapta I; *11* — separator de praf; *12* — reactor de esterificare treapta II; *13*, *14* — condensatoare; *15* — coloană pentru distilarea metanolului; *16* — coloană pentru distilarea dimetil-tereftalatului.

Dintr-un rezervor se introduc vapori de metanol în reactorul cu strat fluidizat cu ajutorul unei pompe de dozare şi al unui evaporator şi supraîncălzitor conectaţi.

Printr-o placă poroasă Siperm, montată în reactor ca taler-şicană se poate realiza o repartizare uniformă a fluxului de metanol şi în consecinţă condiţii optime în stratul fluidizat. Din rezervoare şi malaxor, acidul tereftalic şi catalizatorul ajung în rezervor.

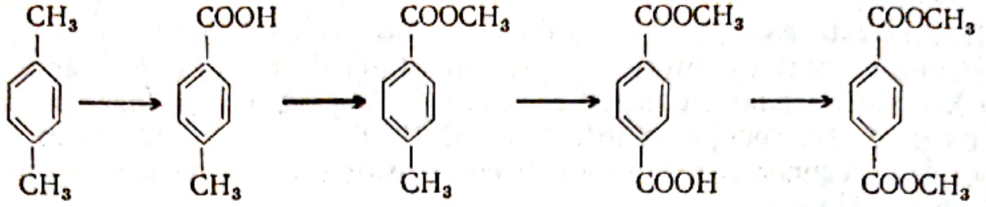
Printr-un dispozitiv de trecere celular (ecluză) reglabil şi un melc de dozare, acidul tereftalic este introdus în reactor pe măsură ce acesta se transformă în dimetil-ester şi este evacuat din reactor prin intermediul separatorului de praf şi coloana de esterificare ulterioară. În răcitorul care conţine drept agent de răcire *o*-xilen la fierbere, dimetil-tereftalatul este condensat şi fracţionat. Produsele care la această temperatură se află în stare gazoasă şi anume: apa de reacţie, metanolul şi dimetil-tereftalatul remanent, sînt conduse în răcitorul cu apă, în care sînt condensate împreună şi trimise spre coloană pentru prelucrare în continuare. Dimetil-tereftalatul condensat în răcitor este purificat în continuare.

Problemele demarării unei instalaţii de esterificare a acidului tereftalic şi a timpului de intrare în regim permanent pentru acest procedeu au fost rezolvate cu ajutorul calculatoarelor electronice analogice [182].

11) **Oxidarea cu aer a amestecurilor de *p*-xilen—ester-*p*-toluic.** După cum s-a mai arătat, dificultăţile oxidării celei de a doua grupe metil pot fi evitate prin transformarea grupei carboxil în ester metilic

Dacă se supune oxidării cu aer un amestec de *p*-xilen şi ester *p*-toluic, acesta din urmă este oxidat la monoester tereftalic, iar o parte din xilen la acid toluic. Produsul brut astfel obţinut, care conţine deci monoester tereftalic, acid toluic şi *p*-xilen, se supune esterificării cu metanol. Se formează diesterul

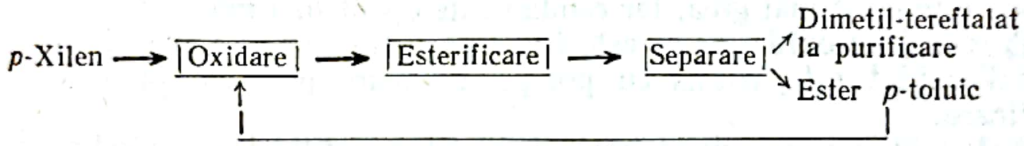
acidului tereftalic, esterul acidului toluic şi amestecul mai conţine xilen [183—188]:



Dimetil-tereftalatul poate fi separat din amestec printr-o serie de operaţii.

Reziduul de la separare conţine în principal esterul metilic al acidului toluic şi se supune din nou oxidării cu aer, reluîndu-se operaţiile indicate anterior. În modul acesta numai pentru prima şarjă din fabricaţie este necesară prepararea acidului toluic ca atare şi transformarea sa în ester metilic, în rest existînd un nivel constant de *p*-toluat de metil în sistem.

Schema de principiu este următoarea:



Schema unei instalaţii industriale este reprezentată în fig. VII.80.

În reactorul de oxidare cu funcţionare discontinuă se introduce *p*-xilen şi ester *p*-toluic din rezervoare, iar pe la partea inferioară aer comprimat.

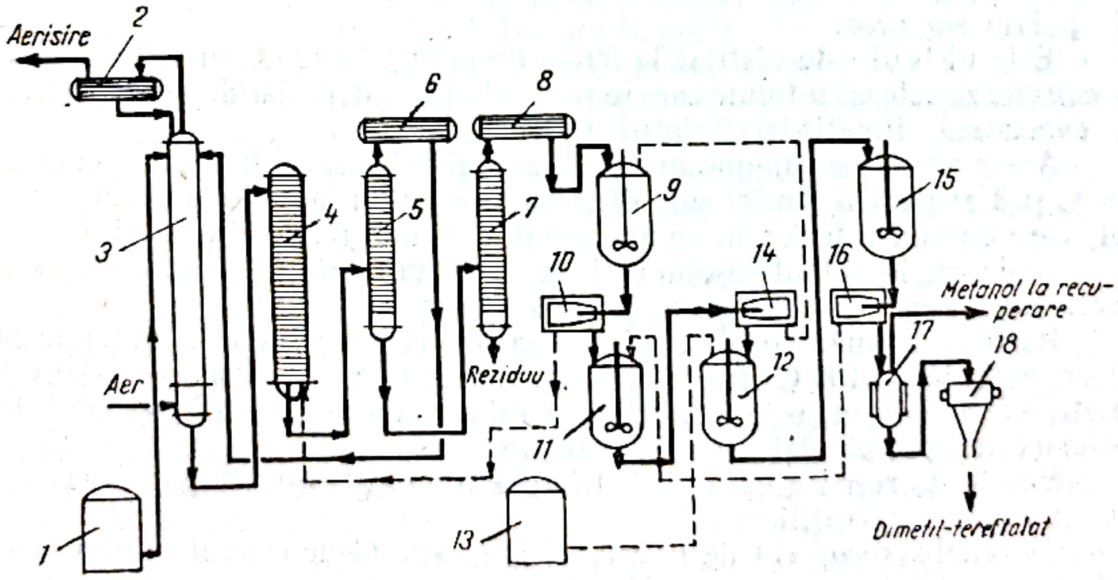


Fig. VII.80. Schema tehnologică a instalaţiei Imhausen de obţinere a dimetil-tereftalatului:

1 — rezervor pentru *p*-xilen; *2, 6, 8* — schimbătoare de căldură; *3* — reactor de oxidare; *4* — coloană de esterificare; *5* — coloană de separare a eterului toluic; *7* — coloană pentru distilarea dimetil-tereftalatului; *9, 15* — vase de cristalizare; *10, 14, 16* — centrifuge; *11, 12* — preamestecătoare; *13* — rezervor pentru metanol; *17* — vas de topire; *18* — tambur de granulare.

Oxidarea are loc la 140—150°C şi la 7 at, în prezenţa sărurilor de cobalt. Produsul de reacţie, oxidatul, constă din acid *p*-toluic şi monometil-esterul acidului tereftalic.

Reacţia este exotermă şi căldura se îndepărtează printr-un evaporator sub presiune montat în interior şi prin mantaua de răcire exterioară.

p-Xilenul evacuat cu aerul rezidual pe la partea superioară a reactorului de oxidare este recuperat într-o instalaţie de adsorbţie cu cărbune activ. Produsul de la regenerarea cu abur este condensat, separat de apă, iar *p*-xilenul recirculat la oxidare.

Soluţia de catalizator se prepară din acizi graşi, hidroxid de potasiu şi soluţie de sare de cobalt. După filtrare se introduce la oxidare.

Se lucrează discontinuu, în care caz productivitatea reactoarelor de oxidare este mai mare. Viteza de oxidare este sensibil mai mare la începutul oxidării. În cazul oxidării continue sînt necesare mai multe reactoare care funcţionează la valori diferite ale acidităţii produsului, care se staţionează un timp mai lung în domeniul de oxidare la acidităţi mari. Reglarea oxidării continue este mult mai grea, iar randamentele sînt mai mici.

Produsul de oxidare este esterificat cu metanol la 25 at şi 240—260°C; produsul oxidat este trimis cu pompe de mare presiune în coloana de esterificare.

Metanolul provenit de la secţia de distilare şi filtrat conţinînd maximum 0,2% apă, este introdus în reactoare prin încălzitoare şi evaporator. Vaporii de metanol în exces, destinşi la capul coloanei de distilare în vase de expandare şi colectaţi cu ester *p*-toluic şi apă sînt trecuţi la coloana de separare a esterului prin rectificare. Produsul de esterificare trece la vasul de detentă şi apoi la rezervor.

Esterul brut este distilat la 30—40 mm Hg, la 120°C în vîrful coloanei. Se colectează esterul *p*-toluic care se recirculă la oxidare, iar din blază, la 210°C, se evacuează dimetil-tereftalatul brut.

Acest produs se supune unei duble recristalizări: prima din metanol, la 100°C şi 3 at pentru a mări solubilitatea produsului, a doua cu metanol proaspăt, care circulă ulterior în contracurent la prima recristalizare şi de acolo la esterificare. Reziduul insolubil de la recristalizare este recirculat la oxidare. Separarea se efectuează prin centrifugare.

Purificarea finală constă în distilarea în vid a dimetiltereftalatului, la circa 50 mm Hg şi 185—190°C în vas, într-o coloană cu talere cu clopote. Esterul pur, în atmosferă de azot, este solidificat. Reziduul de la distilare — acidul tereftalic şi în special alţi esteri — este ars.

Fazele de recristalizări şi distilare a dimetil-tereftalat pot fi inversate în succesiunea operaţiilor.

Metanolul recuperat de la esterificare, separat de esterul *p*-toluic antrenat în cantitate mare, este distilat şi completat pentru a reintra la recristalizare.

Condiţiile de calitate pentru materiile prime sînt date în tabela VII.53.

12) **Purificarea dimetil-tereftalatului.** Obţinerea dimetil-tereftalatului pur este o problemă grea din cauza severităţii condiţiilor de puritate impuse şi

Tabela VII. 53

Condiţii de calitate pentru materii prime

Condiţia	Valoarea
p-Xilen	
Conţinutul în *p*-xilen, % min.	98
Intervalul de distilare (de la 5 la 97%), °C	138,2—139,2
Cifra de brom, % max.	0,2
Parafine, % max.	0,3
Hidrocarburi clorurate	absente
Compuşi cu sulf	absenţi
Compuşi cu mercaptan	absenţi
Inhibitori de oxidare	absenţi
Metanol	
Conţinutul în metanol, % min.	99,8
Densitatea la 4°C, g/cm³	0,791—0,792
Intervalul de fierbere la 760 mm Hg, °C	64—65
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,329
Proba cu $KMnO_4$	peste 20 min
Conţinutul în acetonă, %	0,1
Aciditatea (ca acid acetic), % max.	0,003
Alcalii libere (ca NH_3), mg/100 cm³ max.	3
Amine	absente

a completării amestecurilor rezultate din esterificare şi supuse operaţiilor de izolare a dimetil-tereftalatului. Natura impurităţilor, necesare a fi elementare, depinde şi de materia primă (izomeri de poziţie proveniţi din *m*-, *o*-xilen etc.) şi de procesul de oxidare (mangan sau cobalt la oxidarea cu aer, R-NO_2 la oxidarea cu acid azotic etc.).

În literatura de specialitate se indică sublimarea, distilarea în anumite condiţii, recristalizarea, reacţii chimice sau scheme complexe reunind mai multe din aceste operaţii.

Sublimarea la 240—500°C la presiune joasă sau normală se poate conduce în prezenţa unui mediu termostabil sau în gaz inert [189].

Distilarea dimetil-tereftalatului are loc fie la presiune normală în 3—4 coloane cu recirculare [190] sau, mai adesea, sub vid la 20—100 mm Hg [191—192]. Se recomandă fie refluxarea prealabilă, fie distilarea în prezenţa unor substanţe destinate a reţine impurităţile, acid fosforic sau boric [193], metale sau oxizi metalici, $NaHCO_3$[194]. Dimetil-tereftalatul mai poate fi distilat ca azeotrop cu etilen-glicolul [195] sau în curent de hidrocarbură [196]. Impurităţile pot fi eliminate prin antrenare cu vapori supraîncălziţi de metanol.

Cristalizarea din metanol poate servi atît la îndepărtarea impurităţilor uşor solubile, cît şi a acidului tereftalic şi se asociază de obicei cu alte operaţii.

Schemele complexe aplicate în industrie reunesc mai multe operaţii din cele descrise anterior, într-o ordine care depinde de natura şi nivelul impurităţilor prezente.

În cele ce urmează se descrie un tip de purificare aplicat [198] în industrie. Dimetil-tereftalatul brut supus purificării provine din esterificarea acidului tereftalic cu metanol în prezenţa oxidului de zinc şi a zincului metalic.

După răcire şi filtrare se obţine dimetil-tereftalat brut, din care 1 400 p. se recristalizează din 5 600 p. *p*-xilen (95%), solubilizarea fiind realizată la 110°C şi cristalizarea la 13°C. Dimetil-tereftalatul solid se separă prin filtrare, apoi se usucă. Se obţin 1210 p. dimetil-tereftalat care se supune purificării ulterioare. Pentru aceasta se distilă esterul solid într-o coloană de fracţionare cu circa 10 talere teoretice din material rezistent la coroziune, condensatul fiind menţinut la circa 145°C. Distilarea se efectuează la circa 25 mm Hg şi cu un raport de reflux 15 : 1 pentru fracţiunea iniţială şi 1 : 4 pentru celelalte. După distilare rămîne un reziduu de circa 20 p. şi se obţin 1127 p. dimetil-tereftalat pur.

Această substanţă este cristalizată din 100 p. metanol, temperatura de dizolvare fiind de 65°C şi cea de cristalizare de 22°C. Produsul (987 p.) se prezintă sub formă de cristale aciculare fine.

Prima recristalizare se poate efectua şi din metanol (2 pînă la 20 p. dizolvant pentru 1 p. ester) şi, dacă nu este necesar, se poate renunţa la obţinerea unui dimetil-tereftalat de puritate foarte înaltă. Operaţiile de topire pentru granulare se efectuează sub atmosferă de azot.

Soluţiile provenite de la esterificare pot fi iniţial supuse unei distilări sub presiune la circa 4 at şi 155°C, astfel încît apa să rămînă în stare lichidă şi esterul în stare topită, putînd fi separaţi. Din aceleaşi soluţii metanolice, dimetil-tereftalatul poate fi separat prin adăugare de apă [199].

În procedeul descris mai înainte, de obţinere a dimetil-tereftalatului prin oxidarea amestecurilor de *p*-xilen — ester *p*-toluic urmate de esterificare, succesiunea operaţiilor de purificare este recristalizare 1 — recristalizare 2 — distilare în vid, în condiţiile descrise acolo.

Dimetil- tereftalatul obţinut prin depolimerizarea polietilen-tereftalatului se purifică prin cristalizare la 50°C din metanol, extrăgînd ulterior aceste cristale cu metanol la circa 30°C, pentru a evita separarea impurităţilor [200].

13) **Oxidarea şi esterificarea simultană.** Este posibilă obţinerea într-o singură fază a dimetil-tereftalatului din *p*-xilen prin oxidare cu aer în prezenţa unui exces de vapori de metanol [201, 202]. Reacţia decurge în prezenţa unor cantităţi mici dintr-un catalizator convenţional pe bază de cobalt. În condiţiile oxidării *p*-xilenului, metanolul este suficient de stabil. Procesul se realizează continuu, cu separarea dimetil-ftalatului şi recircularea produselor intermediare. Randamentele sînt de 95% faţă de xilen şi 60—70% faţă de metanol.

Procesul este rezultatul desfăşurării simultane a reacţiilor de oxidare şi de esterificare. Această din urmă reacţie fiind mai lentă sînt alese condiţii care o favorizează.

Oxidarea decurge cu viteze acceptabile de 150—160°C şi viteza ei depinde relativ puţin de temperatură. La circa 200°C vitezele celor două procese devin comparabile; reacţiile de degradare ale reactanţilor şi cele secundare nu devin supărătoare decît peste 230°C. Sub 200°C, activitatea reziduală formată în

proces creşte continuu şi reacţia tinde să se încetinească, prin dezactivarea catalizatorului, din cauza micşorării solubilităţii sale. Mărind concentraţia în oxigen, presiunea măreşte viteza reacţiei de oxidare, în acelaşi timp reacţia de esterificare este accelerată de mărirea solubilităţii metanolului dar apare un efect de frînare prin mărirea concentraţiei în apă a fazei lichide. Pentru condiţii optime se lucrează la 10—15 at.

Oxidarea se efectuează cu aer, cu debit de 100—200 $Nm^3/kg \cdot h$; absorbţia oxigenului este de 60—80%.

Raportul metanol: aer optim este de 1 : 1 (în volume); la un raport mai mare viteza de oxidare este prea mult încetinită, iar la un raport mai mic esterificarea este prea lentă. Amestecul este în afara limitelor de explozie care sînt 5—37% pentru metanol — aer la 200°C.

Drept stabilizator o cantitate de 0,1—0,2 Co/kg produs este suficientă, dar se preferă 1—2 g/kg activat cu mici cantităţi de săruri organice de sodiu. Se observă o tendinţă lentă de insolubilizare (cu dezactivare) probabil ca urmare a formării unui polimer de tereftalat de cobalt. În fig. VII.81 este reprezentată schema de principiu a unei instalaţii continue.

Reactorul funcţionează în contracurent. Pe la bază se introduc aerul şi metanolul, iar pe la partea superioară *p*-xilenul proaspăt, catalizatorul şi produsele de recirculare.

Raportul dintre *p*-xilen proaspăt şi cel recirculat depinde de gradul de transformare al produsului brut în reactor.

Produsul de reacţie este evacuat continuu şi trecut la separarea de produşi secundari, de exemplu prin rectificare. Pe la partea superioară a

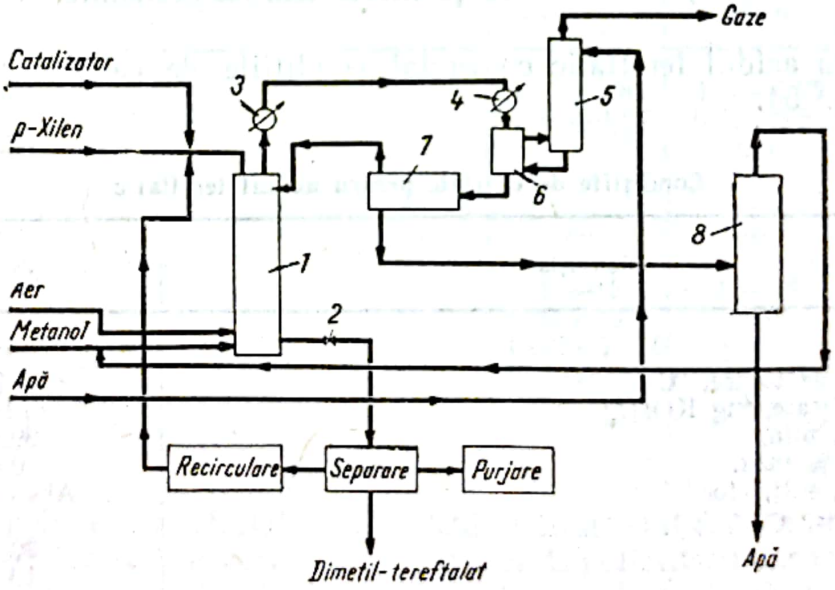


Fig. VII.81. Schema instalaţiei de oxidare şi esterificare simultană:
1 — reactor; *2* — ventil; *3*, *4* — condensatoare; *5* — coloană de spălare cu apă; *6* — separator gaz-lichid; *7* — separator xilen-fază apoasă; *8* — coloană pentru rectificarea metanolului.

reactorului se evacuează gazele reziduale şi excesul de metanol. *p*-Xilenul antrenat (după temperatura de lucru) este reţinut într-un condensator şi refluxat. Gazele necondensabile se spală în contracurent cu apă pentru recuperarea metanolului. Apa se amestecă cu condensatul pentru a se extrage *p*-xilenul rămas în metanol. *p*-Xilenul se reintroduce în reacţie, iar soluţia alcoolică apoasă se rectifică. Metanolul purificat se recirculă, fiind completat cu cantitatea consumată.

Aerul şi metanolul sînt introduse în reactor la nivele diferite, metanolul fiind alimentat mai jos pentru a reduce aciditatea produsului brut şi a desorbi substanţele volatile, favorizînd concentrarea dimetil-tereftalatului.

Ca procese secundare au loc decarboxilarea parţială a acidului *p*-toluic (la toluen) şi a monometil-tereftalatului (la benzoat de metil) şi o condensare la produse mai grele, între *p*-xilen cum şi grupele de esteri metalici ale produselor de oxidare. Din metanol se formează formaldehidă, acid formic, oxid de carbon, formiat de metil, metilol.

Într-o altă variantă se efectuează oxidarea cu esterificare simultană în condiţii mai energice, într-o autoclavă prevăzută cu condensator şi decantor. La 42 at şi 177°C se începe oxidarea xilenului (în prezenţa 0,5% naftenat de cobalt şi 0,5% acid *p*-toluic) cu aer, iar cînd reacţia s-a amorsat şi temperatura s-a ridicat la 190°C se începe introducerea metanolului (circa 1,25 p./1 p. xilen). În decantor se separă *p*-xilen, apă şi metanol, iar în autoclavă rămîne un produs brut cu 60% dimetil-tereftalat, circa 35% acid tereftalic şi 2—4% ester *p*-toluic, monometil-tereftalat şi acid *p*-toluic.

d. Condiţii de calitate şi indici tehnico-economici

Pentru acidul tereftalic comercial condiţiile de calitate sînt date în tabela VII. 54.

Tabela VII. 54

Condiţiile de calitate pentru acidul tereftalic

Condiţia	Valoarea
Aspectul	Pulbere albă-gălbuie
Temperatura de topire, °C	>300
Cifra de aciditate, mg KOH/g	672—676
Puritatea, % min.	99,0
Umiditatea, % max.	0,02
Metale, azot, sulf, clor	Absente
Culoarea Hazen max.	
cu NaOH	30
cu H_2SO_4	10
Produse volatile, % max.	0,01
Fier [1]), % max.	0,002
Cenuşă, % max.	0,03

[1]) Metoda Bergbau-Forschung

Tabela VII.55

Condiţiile de calitate pentru dimetil-tereftalat

Condiţia	Procedeul		
	Witten	Eastman	Amoco
Aspectul	Solzi albi	Solid alb	Brichete albe
Aspectul topiturii	Incolor	—	—
Conţinutul în dimetil-tereftalat, %	min. 99,5	—	99,9
Temperatura de topire, °C	140,63±0,02	140,6	140,62
Cifra de aciditate, mg KOH/g, max.	0,2	0,05 ca acid tereftalic	0,01
Cifra de saponificare, mg KOH/g, min.	577,8	—	—
Reesterificarea cu etilen-glicol, 2h, % min.	96	—	—
Cenuşă, % max.	0,05	—	—
Produse volatile, % max.	0,05	—	0,01
Fier, p.p.m. max.	5	—	Absent
Fosfor, p.p.m. max.	2	—	—
Azot, p.p.m. max.	0,5	—	Absent
Sulf	—	—	Absent

Tabela VII.56

Consumurile specifice pentru obţinerea dimetil-tereftalatului

Consumul	Procedeul Imhausen	Procedeul HNO_3	Procedeul Bergbau
p-Xilen, t/t	0,73—0,80	0,70—0,72	—
Metanol, t/t	0,56—0,63	0,75—0,80	—
Acid azotic, t/t	—	0,9	0,47
Toluen, t/t	—	—	1,0
Formaldehidă, t/t	—	—	0,365
Acid clorhidric, t/t	—	—	0,50
Hidroxid de calciu, t/t	—	—	0,4
Abur, t/t	10—15	10—12	—
Apă, m^3/t	80—100	—	—
Energie electrică, kWh/t	1 000—1 500	—	—
Combustibil, kcal/t	$2 \cdot 10^6$	—	
Subproduse:			
Acid *o*-ftalic, t/t	—	—	0,7

Pentru dimetil-tereftalat, condiţiile de calitate sînt date în tabela VII.55.

Depozitarea şi transportul se face în saci de polietilenă dar se poate practica pe distanţe mici şi transportul sub formă de topitură în conteinere speciale.

În tabela VII.56 sînt prezentate consumurile specifice pentru a obţine 1 t dimetil-tereftalat pe diferite căi.

e. Constante fizice

Acidul tereftalic (masa moleculară 166,13), denumit uneori „nisip organic", prezintă o remarcabilă stabilitate termică şi o solubilitate mică în dizolvanţi, se topeşte cu descompunere între 285 şi 420°C. Solubilitatea într-o serie de dizolvanţi este dată în tabela VII.57.

Tabela VII.57

Solubilităţile acidului tereftalic în dizolvanţi, g/100 cm³

Dizolvantul	Temperatura, °C						
	20	25	100	120	160	200	240
Metanol	—	—	—	—	2,8	13	—
Acid acetic	—	—	—	0,3	0,8	21	—
Dimetil-formamidă	—	6,7	—	—	—	—	—
Acid formic	0,5	—	3,0	—	—	—	—

Tabela VII.58

Solubilitatea acidului tereftalic în apă

Temperatura °C	Solubilitatea g/100 g apă	Temperatura °C	Solubilitatea g/100 g apă
66	0,0085	204	1,90
93	0,023	232	5,80
121	0,069	260	17,7
149	0,21	288	64,0
177	0,64	316	200,0

Tabela VII.59

Constantele fizice ale dimetil-tereftalatului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	194,18
Temperatura de topire, °C	140,63±0,02
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	288
Densitatea la 150°C, g/cm³	1,04
Viscozitatea, cP	
la 180°C	0,71
la 200°C	0,60
Greutatea în vrac, g/cm³	0,5
Căldura de vaporizare, kcal/mol	16,45
Căldura de formare la 293°K, kcal/kg	— 149,4
Căldura de formare (lichid), kcal/kg	— 165,85
Căldura de ardere, kcal/mol	— 1112
Entropia în fază gazoasă, cal/mol.grd	148,4
Temperatura de inflamabilitate, °C	151

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII.60

Presiunile de vapori ale dimetil-tereftalatului [1])

Temperatura °C	Presiunea mm Hg	Temperatura °C	Presiunea mm Hg
140	8,71	200	81,8
150	13,2	210	112,8
160	19,7	220	152,8
170	28,8	230	205,6
180	41,5	240	273,5
190	58,8		

[1]) Conform ecuaţiei: $\lg p = -\frac{3175,2}{T} + 8,6262$

Date privind solubilitatea acidului tereftalic în apă sînt prezentate în tabela VII.58. Pe baza lor se poate calcula purificarea acidului tereftalic prin extracţie cu apă.

Constantele fizice ale dimetil-tereftalatului sînt date în tabela VII.59.

Presiunile de vapori sînt date în tabela VII.60. Solubilitatea sa în diferiţi dizolvanţi este de sub 5% la 25°C cu excepţia cloroformului în care se dizolvă 14,5 g la 100 cm³.

Este miscibil în orice proporţii cu glicoli şi cu alcoolii cu patru atomi de carbon.

f. Metode de analiză

Unele caracteristici, atît ale acidului tereftalic cît şi ale dimetil-tereftalatului (cifra de saponificare, cenuşă, volatile) se determină în mod obişnuit. Pentru cifra de aciditate a dimetil-tereftalatului se recomandă şi titrarea cu metoxid de sodiu faţă de albastru de brom-fenol.

Pentru eventualele impurităţi în cenuşă şi care pot avea acţiune catalitică se indică următoarele metode:

— determinarea conţinutului în fier, colorimetric cu NH_4SCN;

— determinarea conţinutului în fosfor, colorimetric cu soluţie de molibdat de amoniu;

— determinarea conţinutului în azot, colorimetric, după descompunere Kyeldahl, cu fenol şi hipoclorit.

În dimetil-tereftalat, toluatul de metil se poate determina prin transformare cu H_2NOH în acizi hidroxamici pentru care se aplică cromatografia pe hîrtie, cu $FeCl_3$ drept developant.

Altă metodă este hidroliza urmată de nitrare şi dozarea acidului nitrotoluic polarografic [1].

Aldehidele la nivel de 0,005% se dozează fotocolorimetric, pe baza coloraţiei cu fluoroglucină, în amestec cu acid sulfuric — acid acetic glacial.

Urmele de acizi în dimetil-tereftalat se pot determina şi colorimetric, în soluţie toluen — dimetil-formamidă, cu albastru brom-fenol [204].

Acidul tereftalic poate fi determinat în prezenţă de acid toluic, prin titrare potenţiometrică [205], în mediu de piridină, cu soluţie alcoolică 0,1 n NaOH. Titrarea pînă la primul maxim determină şi acidul tereftalic şi acidul toluic, în timp ce titrarea pînă la al doilea maxim determină numai acidul toluic.

Acidul sulfuric şi acidul clorhidric nu interferează.

Separarea esterilor acidului ftalic şi a acidului toluic se poate realiza prin cromatografie de gaz-lichid, o soluţie cloroformică pe o coloană cu alcooli polihidroxilici (eritrită) la 165°C [3,206] sau pe ciano-etil-eterii lor [207].

Separarea analitică a acizilor ftalici se realizează pe mai multe căi:

— extracţie cu metanol fierbinte [208];

— polarografic [209];

— cu schimbători de ioni anionici [210];

— spectrofotometric ca săruri la 230—240 mμ [208, 211] şi la 254—260 mμ) [212];

— prin cromatografie pe coloană cu gel de silice [213].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Week, 87, nr. 22, 1960, p. 23.
2. Brev. japonez 166/1958; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 20064.
3. Brev. japonez 167/1958; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 20064 *g*.
4. Brev. englez 745159/1956; Chem. Abstr., 50, 1956, p. 16831 *b*.
5. *Ospenson, J.* Acta Chem. Scand., 3, 1949, p. 211.
6. *Runge, F.* Chem. Tech., 8, 1956, p. 644.
7. *Matawowski, W.* Wiad. Chem., 12, 1958, p. 40.
8. Brev. englez 786890/1957; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 9211 *h*.
9. Brev. englez 2864860/1958; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 8079 *g*.
10. Brev. germ. 965399/1957; Chem. Abstr., 53, 1959, p. 10132 *h*.
11. Brev. franc. 1148354/1957; Chimie et Industrie, 81, 1959, p. 244.
12. * * * Rev. Prod. chim., 63, (1276) 1960, p. 376.
13. * * * Canad. Chem. Processing, 44, nr. 8, 1960, p. 50.
14. Brev. englez 777761/1957; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 436 *a*.
15. Brev. englez 788679/1958; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 11932 *e*.
16. Brev. amer. 2828330/1958; Chem. Abstr., 52, 1952, p. 14690 *b*.
17. *Legge, D.* J. Amer. Chem. Soc., 69, 1947, p. 2086 *a*.
18. Brev. englez 75676/1956; Chem. Abstr., 51, 1957, p. 9639 *d*.
19. Brev. japonez 5713/1957; Chem. Abstr., 52, 1958, p. 11661 *b*.
20. Brev. englez 843180/1960; J. Appl. Chem., 11, 1961, p. 338 *ii*.
21. Brev. englez 808894/1959; J. Appl. Chem., 10, 1960, p. 582 *i*.
22. Brev englez 768945/1957; Chem. Abstr., 51, 1957, p. 16550 *d*.
23. Brev. franc. 664611/1928; Chem. Abstr., 24, 1930, p. 863.
24. Brev. englez 307223/1928; Chem. Abstr., 23, 1929, p. 5195.
25. Brev. român 40580/1958; Rev. chim., 10, 1959, p. 177.
26. *Mers, L., Weith, R.* Berichte, 10, 1877, p. 753.
27. *Toland, W., Forstandig, L.* Chimie et Industrie, 80, 1958, p. 708.
28. Brev. sov. 111891/1958; Chem. Abstr., 53, 1959, p. 2165.
29. *Yamamoto, K., Sato, K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 1954, p. 389; Chem. Abstr., 50, 1956, p. 272 *a*.

30. Brev. amer. 2734912/1956; Chem. Abstr., **58**, 1956, p. 10775 *h*.
31. Brev. amer. 2640071/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 2514 *g*.
32. Brev. amer. 2565461/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 2577 *g*.
33. Brev. amer. 2565463/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 2578 *a*.
34. Brev. amer. 2565464/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 2578 *a*.
35. *Gilman, H., Langham, W., Moore, F. W.* J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 2327.
36. *Bryce Smith, D.* J. Chem. Soc., **1950**, p. 1975.
37. *Tsuruta, N.* Chem. High Polymers (Japan), **6**, 1949, p. 505; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 1295 *e*.
38. Brev. englez 828313/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 267 *i*.
39. Brev. englez 824624/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 206 *i*.
40. Brev. englez 823488/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 109 *i*.
41. Brev. ceh. 85736/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8795 *f*.
42. Brev. amer. 2559147/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 3671 *d*.
43. Brev. amer. 2531173/1950; Chem Abstr., **45**, 1951, p. 2981 *a*.
44. Brev. amer. 2839573/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 42226.
45. Brev. germ. 810664/1953; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 16305 *e*.
46. Brev. germ. 949564/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12975.
47. Brev. amer. 2727921/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 120891.
48. Brev. englez 681455/1952; Chem. Abstr., **48**, 1954, p 2108 *h*.
49. Brev. amer. 2552278/1951; Chem. Abstr., **48**, 1952, p. 139 *h*.
50. Brev. amer. 2552267/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 139 *h*.
51. Brev. amer. 2552268/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 129 *h*.
52. *Rangy, B. C., Janson, I. K.* Ref. 28, sect. IV, Congr. Mondial al VI-lea al Petrolului, 1963.
53. *Haines, W., Porpers, J., Bennett, R.* Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 1096.
54. *Weedman, J., Findlay, R.* Petroleum Ref., **37**, nr. 11, 1958, p. 158.
55. * * * Petroleum Ref., **44**, nr. 11, nov. 1965, p. 252.
56. *Egan, C. J., Luthy, R.* Ind. Eng. Chem., **47**, 1955, p. 250.
57. *Mc. Cavlay, D., Shoemaker, B., Leen, A.* Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 2103.
58. *Bourjol, G.* Chimie et Industrie, **78**, 1957, p. 214.
59. *Schaeffer, W., Dorsey, W., Skinner, D., Christian, C.* J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5870.
60. *Kratochvil, P. Kupcik, F., Kudlacek, V. Havel, S.*, Chem. průmysl, **8**, 1958, p. 449.
61. *Bengston, E. B.*, Acta Chem. Scand., **8**, 1954, p. 842.
62. Brev. englez 720384/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 7000.
63. *Nazarov, I., Kuznețov, N. V., Semenovski, A. V.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **99**, 1954, p. 1003.
64. Brev. amer. 2626899/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 4591 *d*.
65. Brev. englez 655074/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 7123 *e*.
66. Brev. amer. 2766281/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 5833 *g*.
67. Brev. englez 708919/1952.
68. Brev. englez 753074/1953.
69. Brev. amer. 2712549/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 5752 *h*.
70. *Katzschmann, E.* Chem. Ing. Techn., **38**, 1966, p. 1.
71. Brev. englez 666709/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 614 *d*.
72. Brev. englez 787054/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 8198 *h*.
73. Brev. germ. 767366/1952; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2075 *d*.
74. Brev. amer. 272919/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 13090 *a*.
75. Brev. englez 801562/1959; J. Appl. Chem., **10**, 1960, p. 59 *i*.
76. Brev. sov. 107178/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2073 *e*.
77. Brev. amer. 2890211/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 3861 *d*.
78. *Ohta, N.* Reports Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo, **51**, 1956, p. 215; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 289 *f*.
79. *Emerson, W. S., Lucas. V.E., Heimschi, R. A.* J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1742.
80. *Manukovskaia, L.* J. Obsc. Him., **29**, 1959, p. 158.
81. Brev. englez. 797475/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 3152 *g*.

Scanned with OKEN Scanner

82. *Cervinscki, K. A.* Him. Prom., **1963**, p. 742.
83. *Alexandrov, V. N., Ghitis, S. S., Golubev, G. S., Pancova, N. A.* Him. Prom., **1965**, p. 336.
84. *Van Helden, R., Bickel, A. F., Kooyman, E. C.* Rec. Trav. Chim. (Pays Bas), **80**, 1961, p. 1237.
85. *Herşcovici, J., Meroiu, E., Corlăteanu, E.* Rev. Chimie, **12**, 1961, p. 22.
86. *Ravens, D. A. S.* Trans. Faraday Soc., **55**, 1959, p. 1768.
87. *Brill, W. F.* Ind. Eng. Chem., **52**, 1960, p. 837.
88. Brev. englez 825975/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 168 *i*.
89. *Hay, A. S., Eustace, J. H., Blanchard, H. S.* J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 616.
90. *Strickland, T. H., Bell, A.* Ind. Eng. Chem., **53**, 1961, p. 7.
91. *Toland, W. G.* jr., *Hagmann, D. L.* J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 5423.
92. *Pryor, W. A.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2415.
93. *Pryor, W. A.* J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 6481.
94. *Toland, W. G.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1911.
95. Brev. amer. 2762839/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 5120 *g*.
96. Brev. amer. 2722548/1955; Chem. Abstr., **58**, 1956, p. 3502 *b*.
97. Brev. amer. 2695312/1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 5752 *b*.
98. *Fortuin, J. P., Waale, M., Van Oosten, R.* Petroleum Ref., **38**, iun. 1959, p. 189.
99. *Ebentova, M., Maşkina, A.* Vestnik Moskov. Univ., **12**, nr. 1, 1957, p. 159.
100. Brev. englez 786930/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 9212 *c*.
101. Brev. israel 10473/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 16304 *f*.
102. Brev. englez 755956/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8795 *g*.
103. Brev. englez 793096/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 3154 *c*.
104. Brev. amer. 2833817/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 2160 *f*.
105. Brev. englez 774835/1957; Chem. Abstr,. **51**, 1957, p. 16548 *b*.
106. Brev. englez 807650/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 12247 *h*.
107. Brev. englez 804612/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 8079 *e*.
108. Brev. englez 737439/1956; J. Appl. Chem., **11**, 1961. p. 49 *ii*.
109. Brev. englez 774902/1957; Chem. Abstr., **51**. 1957, p. 16548 *f*.
110. Brev. amer. 2833819/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 1260 *g*.
111. Brev. englez 749186/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 476 *c*.
112. Brev. englez 768474/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 436 *c*.
113. Brev. englez 766564/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12976 *g*.
114. Brev. englez 770521/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 16548 *i*.
115. *Van Helden, R., Kooyman, E.*, Rec. Trav. Chim. (Pays Bas), **80**, 1961, p. 57.
116. *Van Helden, R., Bickel, A. F., Kooyman, E.* Rec. Trav. Chim., (Pays Bas), **80**, 1961, p. 1257.
117. *Ogata, Y., Sakamato. K.* Chem. and. Ind., 2 mai, 1964, p. 749.
118. *Rathousky, J., Setinek, K., Kruchna, O., Bazant, V.* Chem. Prom., **13**, 1963, p. 169.
119. * * * Petroleum Ref., **40**, nr. 11, 1961, p. 297.
120. Brev. germ. 1068689/1960; Ref. J. Him., 1962, p. 136.
121. Brev. englez 827467/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 268 *i*.
122. *Sherwood, P. W.* Chem. and Ind., **1960**, (35), p. 1096.
123. Brev. englez 840040/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 231 *i*.
124. *Krujalov, B. D., Hceian, H. E., Pavlicev, A. F.* Him. Prom., nr. 4, 1959, p. 10.
125. Brev. englez 809755/1959; J. Appl. Chem., **10**, 1960, p. 583 *i*.
126. Brev. englez 811899/1959; J. Appl. Chem., **10**, 1960, p. 59 *ii*.
127. Brev. englez 809767/1959; J. Appl. Chem., **10**. 1960, p. 582 *i*.
128. Brev. ceh. 99378/1961; Ref. J. Himia, **1962**, p. 182 L 105.
129. *Rathousky, J., Kruchna, O., Setinek, K.* Chem. průmysl, **13**, 1963. p. 293.
130. *Kraus. M., Setinek, K., Jost, F.* Chem. průmysl, **13**, 1963, p. 67.
131. *Nelles, J., Stricher, R.* Z. Chem. **3** (5), 1963, p. 288.
132. *Malek, J., Novosad, Z., Svab, V.* Chem. průmysl, **15**, 1965, p. 479.
133. Brev. englez 727184/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 4222.
134. Brev. amer. 2733266/1956; Chem. Abstr., **50** 1956. p. 12113.
135. *Marek, I.* Him. Tehnol., **10**, 1953, p. 141.
136. Brev. amer. 2569440/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 3087 *b*.

Scanned with OKEN Scanner

137. Brev. englez 750184/1956; J. Appl. Chem., **7**., 1957, p. 500 *ii*.
138. *De Lescure, H*. Chimie et Industrie, **77**, 1957, p. 1292.
139. Brev. amer. 2741632/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 12113.
140. Brev. englez 838004/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 49 *ii*.
141. Brev. englez 792612/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 291 *i*.
142. Brev. amer. 2841604/1958; Chem. Abstr., **53**, 1949, p, 5204 *h*.
143. Brev. englez 797797/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 2165 *d*.
144. Brev. germ. 966323/1957; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 13114 *c*.
145. Brev. amer. 2794831/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 16550 *b*.
146. Brev. amer. 2732399/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 13901.
147. Brev. amer. 2697723/1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 1917.
148. *Bryce-Smith, D*. Chem. and Ind., 1953, p. 244.
149. *Raecke, H*. Angew. Chem., **70**, 1958, p. 1.
150. Chem. Eng., **72**, sept. 1965, p. 70.
151. Chem. Eng. News, 16 aug. 1965. p. 30.
152. *Rabjohn, N*. J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5479.
153. *Bening, A*. Brennstoff-Chem., 1963, p. 339.
154. ***Petroleum Ref., **42**, nr. 11, nov. 1963, p. 226.
155. Brev. englez 799282/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 4221 *h*.
156. Brev. englez 737439/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 13092 *f*.
157. Brev. englez 724921/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 4221 *c*.
158. Brev. englez 768273/1957; J. Appl. Chem., **8**, 1958, p. 72 *ii*.
159. Brev. englez 816892/1960; J. Appl. Chem., **10**. 1960, p. 374 *ii*.
160. Brev. englez 830801/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 379 *i*.
161. Brev. englez 835721/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 612 *i*.
162. Brev. englez 835626/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 612 *i*.
163. Brev. englez 849189/1960; J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 580 *ii*.
164. Brev. amer. 2949483/1960; Off. Gazette, **1960**, p. 719, 757.
165. Brev. germ. 1112059/1951; Lit. Schnelldienst, Kunststoffe u. Kautschuk, **7** (9), 1961, p. 32.
166. Brev. germ. 1135885/1962; Lit. Schnelldienst, Kunststoffe u. Kautschuk, **8** (10), 1962, p. 41.
167. Brev. englez 750806/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 2865 *a*.
168. Brev. amer. 2572575/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 6154 *a*.
169. Brev. amer. 2809204/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 3863 *d*.
170. Brev. germ. 956680/1957; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 7105 *c*.
171. Brev. englez 777782/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p.435 *d*.
172. Brev. englez 786897/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958. p. 9211 *g*.
173. Brev. englez 791661/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 17190.
174. Brev. franc. 1261316/1961; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 482 *a*.
175. *Artemiev, A. A*., Him. Prom., **1960**, p. 627.
176. Brev. germ. 23095/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 1409 *b*.
177. Brev. englez 758423/1956.
178. Brev. amer. 2873292/1959.
179. Brev. amer. 2976030/1961.
180. Brev. germ. 1088475/1958; Chem. Zentr., **1961**, p. 11141.
181. *Novotny, R*. Erdöl u. Kohle, 1962, p. 707.
182. *Trambouze, Y*. Rev. Inst. Franc. Petrol, **16**, 1961, p. 736.
183. Brev. român 41190/1957.
184. Brev. germ. 969994/1951.
185. Brev. germ. 12949/1952.
186. Brev. englez 727989/1952.
187. Brev. germ. 1041945/1956.
188. Brev. germ. 1049370/1953.
189. Brev. italian 491777/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8795.
190. Brev. amer. 2646393/1963; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 7059 *g*.

Scanned with OKEN Scanner

191. Brev. amer. 2825737/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 14687 *a*.
192. Brev. amer. 2862021/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 9156 *i*.
193. Brev. japonez 5426/1957; Chem. Abstr., **53**, 1958, p. 6406 *i*.
194. Brev. germ. 945985/1956; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 16304 *b*.
195. Brev. germ. 10041162/1957; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 8079 *c*.
196. Brev. amer. 2828330/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p, 14690.
197. Brev. germ. 954151/1956; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 2165 *f*.
198. Brev. elveţian 345639/1960.
199. Brev. franc. 1183996/1959.
200. Brev. franc. 1238637/1960.
201. *Başkirov, A. N., Alentieva, E. S.*, Neftehimiia, **4**, 1964, p. 593.
202. *Maffezzoni, O., Alneri, E.* Chimica e Industria, **44**, 1962, p. 631.
203. *Turian, I. I., Vakruşev, I. A.* Him. Prom., **1961**, p. 657.
204. *Hensley, A. L.* Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 542.
205. *Valcha J.* Chem. Zvesti, **11**, 1957, p. 347.
206. *Komers, R., Bazant, V.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **126**, 1959, p. 1268.
207. *Ratusky, I., Bastar, L.*, Chem. and. Ind. **1962**, p. 650.
208. *Filipov, M. P.* Jur. Vses. Him. Obs. Mendeleeva, **6**, 1961, p. 706.
209. *Hall, M. E., Mc Nutt, R.*, Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1073.
210. *Fumasaka, W., Kojima, T.* Japan Analyst, **11**, 1962, p. 434; Analyt. Abstr., **1**, 1964, p. 236.
211. *Kodner, M. I., Filipov, M. P.* J. Vses. Obs. Mendeleeva, **8**, 1963, p.229.
212. *Filipov, M. P., Ruceva, N. I.* J. Analyt. Him., **17**, 1962, p. 642.
213. *Kameneva, A. I., Pamfilova, E. S.* Zavodskaya Lab., **29**, 1963, p. 667.

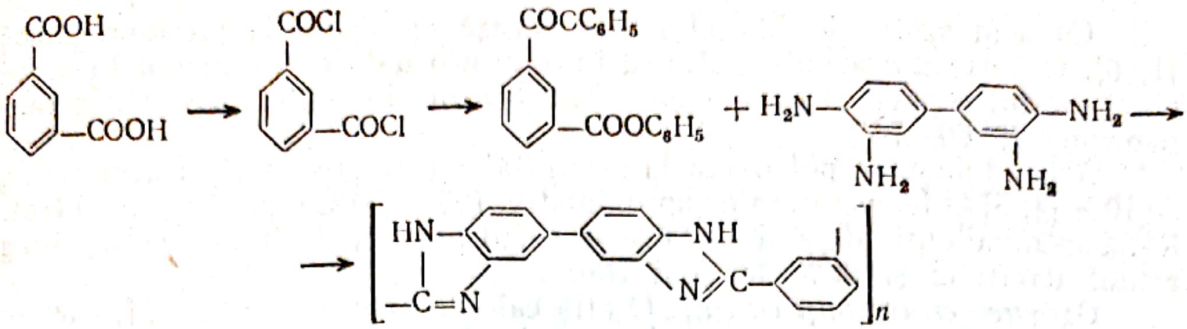
5. ACIDUL IZOFTALIC

a. Generalităţi

În comparaţie cu acidul tereftalic, acidul izoftalic are o importanţă economică mult mai mică. Cum *m*-xilenul se obţine în cantităţi mari şi constituie un balast al izolării *p*-xilenului, se efectuează numeroase încercări de valorificare, printre altele prin oxidarea sa la acid izoftalic.

Utilizările principale ale acidului izoftalic sînt ca înlocuitor al acidului ftalic într-o serie de produşi: polimeri alchidici dînd filme cu bună rezistenţă, poliesteri cu etilen-glicol pentru materiale plastice armate, plastifianţi. În toate aceste fabricaţii, datorită volatilităţii mai mici a acidului izoftalic în comparaţie cu acidul ftalic, pierderile în acid sînt mai mici, obţinîndu-se produşi cu proprietăţi asemănătoare celor pe bază de acid ftalic. Acidul izoftalic înlocuieşte, de asemenea, în proporţie mică acidul tereftalic în fibrele poliesterice, copolimerii obţinuţi avînd unele proprietăţi ameliorate. În cantitate mică, metil-hidroxi-etil izoftalatul este folosit la obţinerea de filme şi mase de turnare.

Acidul izoftalic constituie materia primă a sintezei izoftalatului de fenil, intermediar în sinteza unor polibenzimidazoli cu excepţională stabilitate termică (pînă la 300—350°C) fără modificarea proprietăţilor mecanice:



De asemenea se utilizează în industria coloranţilor, farmaceutică etc. Valorificarea acidului izoftalic prin izomerizare la acid tereftalic este tratată în cadrul acidului tereftalic.

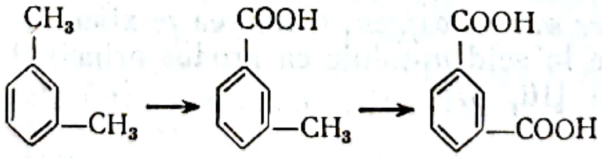
Deşi *m*-xilenul se găseşte în cantitate mare şi este ieftin, utilizările restrînse ale acidului izoftalic au dus la capacităţi de producţie reduse.

Amestecul de hidrocarburi aromatice C_8 în echilibru termodinamic conţine circa 45—50% *m*-xilen. Producţia de *p*-xilen, în continuă creştere, pentru a acoperi nevoile de acid tereftalic atrage după sine apariţia de cantităţi crescînde de *m*-xilen. După separarea etil-benzenului, *o*-xilenului şi *p*-xilenului, în funcţie de gradul de epuizare în componente utile la care a fost supus, *m*-xilenul brut rămas are o puritate de 70—85%. Prin fracţionare avansată se poate mări puritatea sa pînă la 95%. Surplusul de *m*-xilen nu găseşte utilizări adecvate. De aceea se urmăreşte izomerizarea sa, prin formarea unui amestec de echilibru cu 19—20% *p*-xilen, oxidarea la acidul izoftalic şi izomerizarea izoftalatului etc.

b. Posibilităţi de obţinere

În general, pentru oxidarea *m*-xilenului se aplică aceleaşi procedee ca şi pentru *p*-xilen, variind doar condiţiile de lucru.

Oxidarea cu acid azotic. Cu acid azotic se poate oxida direct *m*-xilenul la acid izoftalic [1—4], sau se poate oxida acidul *m*-toluic, obţinut din *m*-xilen pe altă cale [4, 5].



Oxidarea *m*-xilenului se efectuează prin adăugarea treptată de acid azotic 70% şi *m*-xilen la fierbere; cînd *m*-xilenul este transformat substanţial în acid *m*-toluic, temperatura se ridică la 170—180°C şi se continuă adăugarea de acid azotic pînă cînd aproximativ 25% din acidul *m*-toluic este convertit la acid izoftalic. În acest moment, produsul de reacţie se solidifică. Pentru a evita solidificarea şi a putea continua oxidarea se poate folosi un diluant inert.

Cu acid azotic de 20—30% se oxidează *m*-xilenul la presiune înaltă [1, 6]. O parte din acidul azotic se introduce o dată cu *m*-xilenul în autoclavă, restul se adaugă cînd temperatura a atins 155—200°C. Se obţin randamente de 66—74%.

Acizii toluici se pot oxida la acizii ftalici corespunzători cu acid azotic de 10% [4, 5] la temperatura de aproximativ 190—250°C şi presiuni de 14 at. Randamentele obţinute sînt de 98% în cazul acidului izoftalic, 95% pentru acidul tereftalic şi 90% la acid ftalic.

Oxidarea cu compuşi cu sulf. O altă cale de oxidare a xilenului, care se foloseşte atît pentru producerea de acid tereftalic cît şi de acid izoftalic, foloseşte ca agenţi de oxidare sulf sau sulfaţi. Mediul de reacţie îl constituie soluţia apoasă amoniacală.

Oxidarea cu sulf elementar. *m*-Xilenul reacţionează cu sulful în prezenţa unui mare exces de apă. În prezenţă de amoniu, pentru a da acid izoftalic şi sulfură de amoniu [7—10].

Reacţia se conduce în fază lichidă şi în absenţa unui catalizator. Este necesară o temperatură înaltă, de 310—360°C la o presiune de 175—200 at. Raportul apă : xilen este deosebit de critic. Lucrînd cu raport molar *m*-xilen : sulf : amoniac de 1 : 6 : 2,5 şi la 315°C s-a obţinut o conversie la acid izoftalic de 93,1%, cînd raportul molar apă : xilen a fost de 100 şi o conversie maximă de 69,5%, cînd raportul molar a fost 10.

Procesul poate fi condus într-un reactor tubular continuu. Timpul de contact este cuprins între 15 şi 45 min. Purificarea produsului este arătată la capitolul respectiv.

Oxidarea cu sulfat de amoniu în prezenţă de sulfuri (H_2S) [11].

$$m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 + 1{,}5(NH_4)_2 \rightarrow m\text{-}C_6H_4(COONH_4)_2 + 1{,}5H_2S + H_2O + NH_3$$

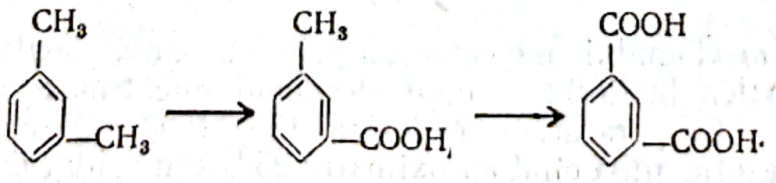
Se formează, de asemenea, monoamida izoftalatului de amoniu $H_2N - CO - C_6H_4 - COO(NH_4)$ şi acid izoftalic $C_6H_4(COOH)_2$ [7, 12, 13].

Se lucrează ca şi în cazul precedent la presiune şi temperatură înalte, iar prelucrarea produsului de reacţie se realizează în aceleaşi condiţii.

O altă variantă prevede oxidarea *m*-xilenului cu tiosulfat de amoniu la temperaturi şi presiuni înalte (300°C, 135 at) [14].

De asemenea, xilenii pot fi oxidaţi de polisulfurile în soluţie apoasă [15].

Oxidarea cu aer sau cu oxigen. Oxidarea *m*-xilenului cu aer în prezenţă de catalizatori duce la acid *m*-toluic ca produs principal şi acid izoftalic în cantitate mai mică [16, 17]:



Catalizatorii folosiţi sînt sărurile de cobalt sau de mangan ale acizilor graşi cu 6—12 atomi de carbon [18, 19, 20] sau toluat de cobalt sau mangan

[19—21]. De asemenea, se pot folosi drept catalizatori săruri de Pb, Ba, Fe, Cr, Cu, Ni [22].

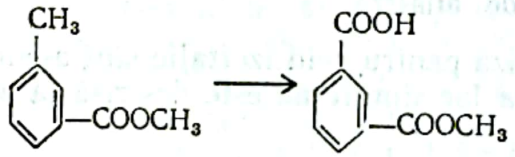
Temperatura de reacţie este cuprinsă între 125 şi 155°C, iar presiunea este în general de 14—35 at, dar se indică şi presiunea de 3,5 at. Din produsul de reacţie acidul izoftalic insolubil se separă prin centrifugare [17].

Perioada de inducţie observată la oxidare se reduce prin adăugarea de mici cantităţi de anhidridă acetică [16], sau prin tratarea *m*-xilenului cu clorură de aluminiu la 60°C [18].

Recuperarea catalizatorului din amestecul de reacţie se realizează prin convertirea acestuia într-o formă hidratată insolubilă, care se separă prin filtrare [21].

Metoda de oxidare în două faze a *p*-xilenului la acid tereftalic se poate aplica şi este aplicată în cazul oxidări *m*-xilenului la acid izoftalic. În prima fază, *m*-xilenul este oxidat cu aer la acid toluic, iar în a doua fază se oxidează cu acid azotic sau cu $KMnO_4$ la acid izoftalic [5].

Pentru oxidarea celei de a doua grupe metil, a *m*-xilenului se folosesc diferite metode dintre care cea mai utilizată este aceea în care se realizează transformarea carboxilului într-un derivat funcţional, ceea ce măreşte reactivitatea grupei metil. Acidul *m*-toluic obţinut prin oxidarea *m*-xilenului este esterificat şi oxidat mai departe singur [20] sau în amestec cu *m*-xilen [23, 24]:



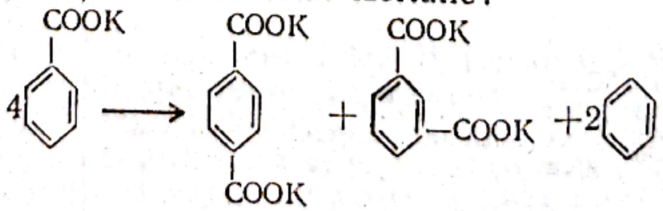
Procedeul este asemănător celui descris la obţinerea dimetil-tereftalatului.

Oxidarea are loc cu aer în prezenţă de catalizatori, săruri de cobalt ale acizilor graşi cu 6—12 atomi de carbon. Temperatura de oxidare este cuprinsă între 130 şi 160°C [16, 25]. Prin adăugarea a mici cantităţi de anhidridă acetică perioada de inducţie se micşorează. Pentru oxidare se foloseşte şi varianta oxidării simultane a *m*-xilenului cu toluat de metil [24—28].

Numeroase alte procedee, oxidarea de hidrocarburi (ca *m*-diizopropilbenzen [29—36], *m*-cimen [37], *m*-dietil-benzen [38]), reacţii de decarboxilare, de exemplu a acidului trimelitic [39, 40], nu au găsit aplicare în industrie.

Trebuie semnalată formarea acidului izoftalic în două metode de fabricare ale acidului tereftalic:

Prin disproporţionarea benzoatului de potasiu alături de tereftalat de potasiu se obţine şi sarea acidului izoftalic:



Separarea acestor săruri este descrisă la fabricarea acidului tereftalic.

La oxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic sau la dimetil-tereftalat, materia primă poate conţine cantităţi variabile de *m*-xilen (pînă la 5%). Oxidat paralel cu *p*-xilenul, *m*-xilenul se transformă în acid izoftalic — izolat prin extracţie cu apă fierbinte sub presiune — sau dimetil-izoftalat separat prin distilare în cursul operaţiilor de purificare a dimetil-tereftalatului (v. Acid tereftalic).

c. Tehnologie

Fabricarea acidului izoftalic este indentică cu cea a acidului tereftalic. Din sumarele date din literatura de specialitate, se pare că se aplică oxidarea cu sulf, cea cu aer în prezenţa catalizatorilor de cobalt, mangan şi brom şi oxidarea cu acid azotic. Condiţiile de calitate ale produsului comercial sînt date în tabela VII.61.

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale acidului izoftalic sînt date în tabela VII. 62. Acidul izoftalic este solubil în alcool etilic, acetonă şi acid acetic şi insolubil în hidrocarburi.

e. Metode de analiză

Metodele de analiză pentru acid izoftalic sînt asemănătoare celor pentru acid tereftalic. Dozarea lor simultană este descrisă la acid tereftalic.

Tabela VII.61

Condiţiile de calitate pentru acidul izoftalic (produs de firma Amoco)

Condiţia	Valoarea
Aciditatea, mg KOH/g	5,75
Produse volatile, %	0,02
Conţinutul în acid izoftalic, %	96
Culoarea APHA	75
Azot, sulf	Nedozabile

Tabela VII.62

Constantele fizice ale acidului izoftalic

Constantele	Valoarea
Masa moleculară	166,13
Aspectul	Cristale aciculare
Temperatura de topire, °C	347—350
Căldura de ardere la volum constant, cal/mol	769,1
Căldura de ardere la presiune constantă, cal/mol	768,8
Solubilitatea în apă, % greut.	
la 25°C	0,013
la 100°C	0,22

BIBLIOGRAFIE

1. *Nazarov, I.* Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **99**, 1954, p. 1003.
2. Brev. amer. 2 766 280/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 5833 *g*.
3. Brev. amer. 2 766 281/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 5833 *g*.
4. Brev. englez 747 417/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 1274.
5. Brev. englez 712 315/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 11711 *g*.
6. Brev. amer. 2 647 141/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 8263.
7. *Sherwood, P. W.* Petroleum Ref., **37**, nr. 2, 1958, p. 155.
8. Brev. amer. 2 762 839/1956; Chem. Abstr., **51**. 1957, p, 5120 *g*.
9. Brev. amer. 2 695 312/1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p.5752 *b*.
10. Brev. amer. 2 722 547/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 3502 *d*.
11. *Toland, W. G.* J. Amer. Chem. Soc., **81**, nr. 8, 1960, p. 1911.
12. Brev. amer. 2 824 893/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 13796 *b*.
13. *Remond, J.* Rev. Proc. Prod. Chem., **61**, 1958, p. 45.
14. Brev. amer. 2 856 424/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 4221 *h*.
15. *Grigor, W. A.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1956, p. 2715.
16. Brev. amer. 2 727 919/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 13090 *a*.
17. Brev. amer. 2 712 549/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 5752.
18. Brev. amer. 2 890 211/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 3861 *d*.
19. Brev. amer. 2 653 165/1953; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 12173.
20. *Astle, M.* The Chemistry of Petrochemicals. New York, Reinhold Publ. Corp., 1956, p. 174.
21. Brev. amer. 2 680 757/1954; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 10958.
22. Brev. englez 735 074/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 10780 *g*.
23. Brev. englez 788 212/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p.16305 *a*.
24. Brev. amer. 2 772 305/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10579 *c*.
25. Brev. englez 727 989/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 8733 *c*;
26. Brev. englez 681 455/1952; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 2108 *h*.
27. Brev. amer. 2 552 278/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 139 *h*.
28. Brev. amer. 2 552 267/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 139 *h*.
29. Brev. israel 10 475/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 15585 *f*.
30. Brev. englez 762 793/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10578 *e*.
31. Brev. englez 762 803/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 10578 *e*.
32. Brev. englez 763 155/1954; J. Appl. Chem., **8**, 1958, p. 11—394.
33. Brev. englez 755 854/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 8795 *d*.
34. Brev. englez 762 194/1956; Chem. Abstr., **51**. 1957, p. 10578 *e*.
35. Brev. englez 2 833 819/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 1260 *g*.
36. Brev. amer. 2 833 820/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 1260 *h*.
37. *De Lescure, H.* Chimie et Industrie, **78**, 1957, p. 18.
38. Brev. englez 777 761/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p.436 *a*.
39. Brev. amer. 2 734 914/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 9447.
40. Brev. englez 796 377/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 2165 *g*.

6. CAPROLACTAMA

a. Generalităţi

ε-Caprolactama este monomerul folosit pentru obţinerea fibrelor poliamidice de tip 6, utilizate pe scară largă de către industria textilă în domenii variate de ţesături industriale (benzi de transport, cabluri etc.) sau de bunuri de consum. O utilizare mai restrînsă ca tonaj, dar importantă sub aspect tehnic, o constituie materialul plastic obţinut din caprolactamă, carac-

terizat îndeosebi printr-o bună rezistenţă la impact. Policaprolactama poate fi supusă unor reacţii de modificare (de exemplu cu formaldehidă) transformîndu-se într-un produs cu solubilitate accentuată, folosită ca lac electroizolant [1—3].

Producţia de caprolactamă ca monomer de bază pentru fibrele poliamidice a apărut şi s-a dezvoltat întîi în Europa şi numai după anul 1954 şi în S.U.A.

Dezvoltarea vertiginoasă a producţiei de fibre poliamidice a făcut necesară extinderea corespunzătoare a producţiei de caprolactamă.

Creşterea producţiei mondiale de caprolactamă este ilustrată de următoarele valori, în t [3]:

1940	2 500
1950	62 000
1963	484 000
1965	620 000

Repartiţia producţiei de caprolactamă pentru unele ţări este dată în tabela VII.63.

Procedeele industriale de sinteză a caprolactamei folosesc materii prime exclusiv de provenienţă actuală petrochimică: fenol, benzen, toluen, ciclohexan (fig. VII.82).

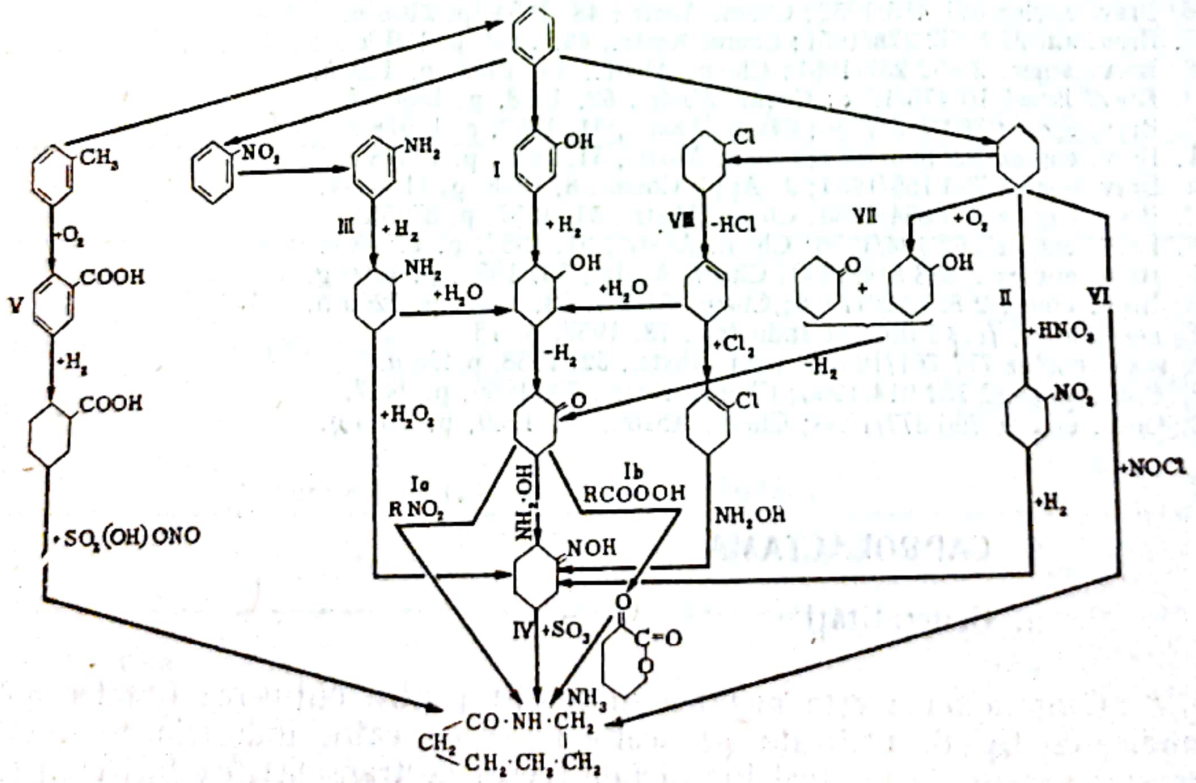


Fig. VII.82. Schema posibilităţilor de obţinere a caprolactamei din hidrocarburi aromatice.

b. Posibilităţi de obţinere

Toate metodele generale de obţinere a lactamelor sînt aplicabile şi pentru sinteza ε-caprolactamei.

Condensarea intramoleculară a acidului ε-amino-capronic sau a derivaţilor săi (ester, amidă) duce la ε-caprolactamă;

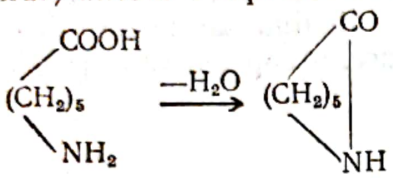
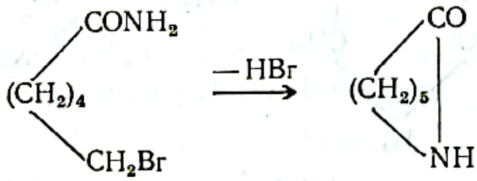


Tabela VII.63

Repartiţia producţiei de caprolactamă în diferite ţări în anul 1963

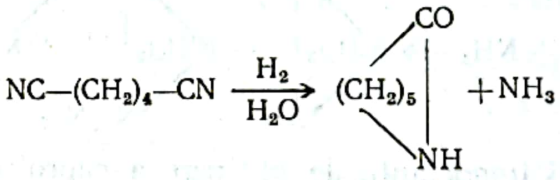
Ţara	Producţia t	Ţara	Producţia t
Japonia	146 000	Mexic	14 000
S.U.A.	109 000	Italia	11 000
R.F.G.	66 000	Franţa	10 000
R.D.G.	35 000	Cehoslovacia	8 000
Olanda	30 000	Polonia	9 000
Anglia	25 000	Ungaria	5 000
U.R.S.S.	15 000	Argentina	1 000

Prin condensarea amidelor acizilor ω-halogeno-capronici în mediu de dioxan, se obţin randamente în caprolactamă de 92% :

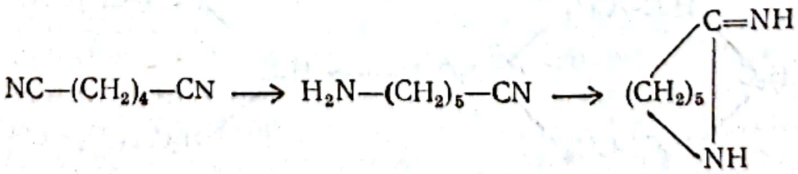


Acidul adipic se poate transforma în caprolactamă prin tratare cu amoniac în prezenţa catalizatorilor [4—6]. Se formează intermediar adiponitril, care se poate transforma în caprolactamă pe două căi :

— prin ciclizare, însoţită de hidrogenare şi hidroliză într-o singură fază [7, 8] :



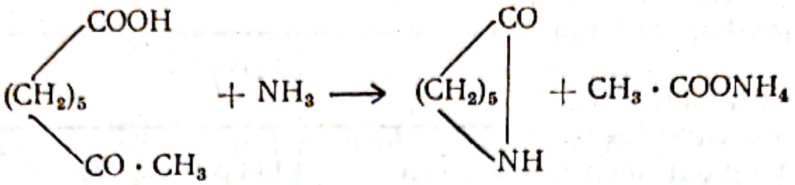
— prin reducerea la nitril ε-amino-capronic :



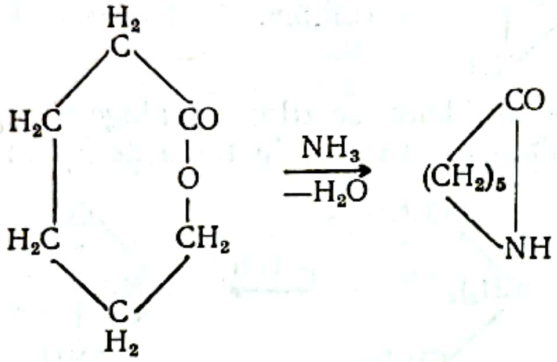
care se condensează la imină şi se hidrolizează la caprolactamă [9, 10].

Condensarea şi hidrogenarea acidului ω-cianvalerianic, a esterului sau amidei sale, cu catalizatori de nichel sau cobalt Raney duce la caprolactamă.

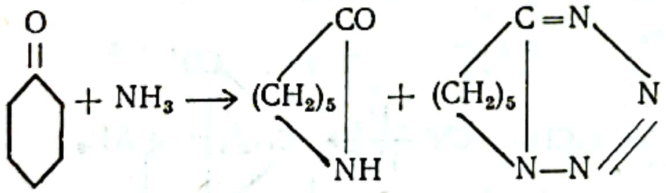
Prin încălzirea acidului 6-acetoxi-capronic sau aductului acestuia cu lactone la 350—425°C cu soluţie de amoniac se formează caprolactamă cu randament de 50% fără recirculare şi 85—95% cu recirculare [11]:



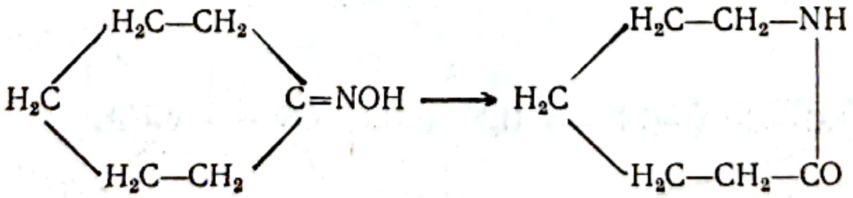
O altă reacţie cu caracter general este înlocuirea oxigenului din lactone cu amoniac. Caprolactona trece la 200—250°C în fază lichidă, sau la 250—300°C în fază de vapori, în prezenţa agenţilor de deshidratare, în caprolactamă [12, 13]:



Cetonele ciclice cum este ciclohexanona se pot transforma în caprolactamă, cu 70—90% randament, prin tratare cu acid azothidric în prezenţă de acid sulfuric (reacţia Schmidt); se formează şi mici cantităţi de pentametilentetrazol [14]:



Metoda cea mai importantă de obţinere a caprolactamei o constituie transpoziţia Beckmann a ciclohexanon-oximei în mediu de acid sulfuric [15]:



Lactama se izolează prin neutralizarea acidului sulfuric cu amoniac şi separarea sulfatului de amoniu format.

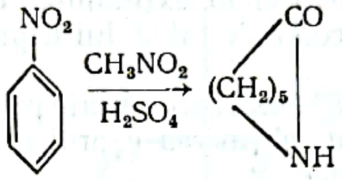
Ciclohexanon-oxima se poate obţine pe mai multe căi: conform fig. VII. 82, din ciclohexanonă şi hidroxilamină, din ciclohexan şi clorură de nitrozil printr-o reacţie fotochimică, din ciclohexan şi oxid de azot în prezenţa radiaţiilor ioni-

zante [16], prin oxidarea ciclohexil-aminei, prin nitrarea ciclohexanului şi reducerea derivatului nitric la oximă şi altele.

În loc de a prepara şi izola oxima, se poate realiza oximarea şi transpoziţia într-o singură treaptă, folosind drept reactivi nitro-alcani primari în prezenţă de acid sulfuric fumans. Astfel, din ciclohexanonă şi nitro-metan, cu acid sulfuric fumans, se obţine caprolactama cu un randament de 79% [17].

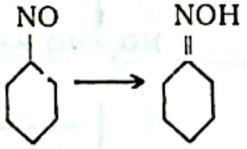
Nitro-ciclohexanul poate fi redus la oximă şi supus transpoziţiei Beckmann într-o singură fază.

Tratarea sării de sodiu a nitro-ciclohexanului cu nitro-alcani şi acid sulfuric duce la caprolactamă cu un randament de 70% [18]:



Nitro-ciclohexanul trece, de asemenea, în caprolactamă şi sub acţiunea amoniacului şi apoi a acidului sulfuric [19] sau sub acţiunea catalizatorilor de deshidratare [20].

Izomerizarea nitro-ciclohexanului duce la ciclohexanon-oximă, care se poate transpune în mod uzual la caprolactamă:



Acidul hexahidrobenzoic tratat cu acid nitrozil-sulfuric în oleum dă ε-caprolactama cu randament de 90—100%. Ca materie primă în această sinteză se foloseşte toluenul, care se oxidează la acid benzoic, iar acesta prin hidrogenare trece în acid hexahidrobenzoic [21].

Ciclohexil-cetonele, de exemplu trimetil-acetil-ciclohexanul, trataţi la —7°C cu un amestec de acid nitrozil-sulfuric ($NOHSO_4$), acid sulfuric şi oleum 60% dau caprolactamă [22].

Drept agent de nitrozare şi de oxidare pot servi şi nitro-derivaţii alifatici.

Depolimerizarea policaprolactamei la 280—300°C în prezenţă de acid acetic glacial duce la caprolactamă cu un randament de 90% [23].

Metode preparative de laborator. Metoda uzuală de preparare a caprolactamei în laborator constă în transpoziţia Beckmann a ciclohexanon-oximei. Pentru obţinerea unor randamente bune se pleacă de la oxima pură (temperatura de topire 86—88°C). Transpoziţia se efectuează prin încălzirea blîndă a acesteia cu H_2SO_4 85%. Lactama se izolează prin descompunerea amestecului de reacţie cu hidroxid alcalin la rece.

Ciclohexanon-oxima se prepară la rîndul ei prin tratarea ciclohexanonei cu o soluţie de nitrit şi bisulfit de sodiu sau, cu randament mai bun, prin tratarea ciclohexanonei cu clorhidrat de hidroxilamină şi carbonat de sodiu [24].

c. Tehnologie

În industrie se aplică mai multe procedee de obţinere a caprolactamei; cel mai răspîndit este procedeul care pleacă de la ciclohexanol rezultat din hidrogenarea fenolului sau oxidarea ciclohexanului; se produce însă industrial caprolactamă şi prin reducerea nitrobenzenului, prin oxidarea toluenului, prin oxidarea ciclohexanului, prin nitrarea respectiv nitrozarea ciclohexanului.

Două procedee, dezvoltate la nivelul cercetării de laborator, au perspective de a fi introduse într-o etapă ulterioară în industrie: clorurarea ciclohexanului şi oximarea ciclohexanonei cu nitro-alcani.

Un alt procedeu, oxidarea ciclohexil-aminei cu apă oxigenată la oximă, are încă un viitor incert, economicitatea lui depinzînd în mare măsură de preţul apei oxigenate.

În fig. VII. 82 şi VII. 83 sînt reprezentate principalele căi industrializate sau industrializabile pentru obţinerea caprolactamei din hidrocarburi aromatice sau alte materii prime.

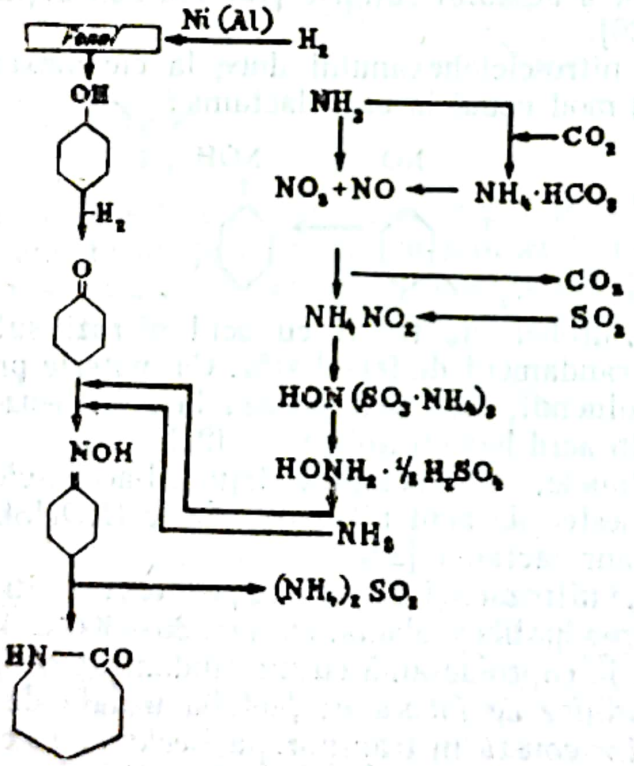


Fig. VII.84. Schema de fabricaţie a caprolactamei.

Din marea varietate de rezolvări propuse numai cîteva s-au dovedit justificate din punct de vedere economic.

Procedeul bazat pe fenol. Fazele principale ale acestui procedeu sînt indicate de succesiunea de reacţii din fig. VII. 84:

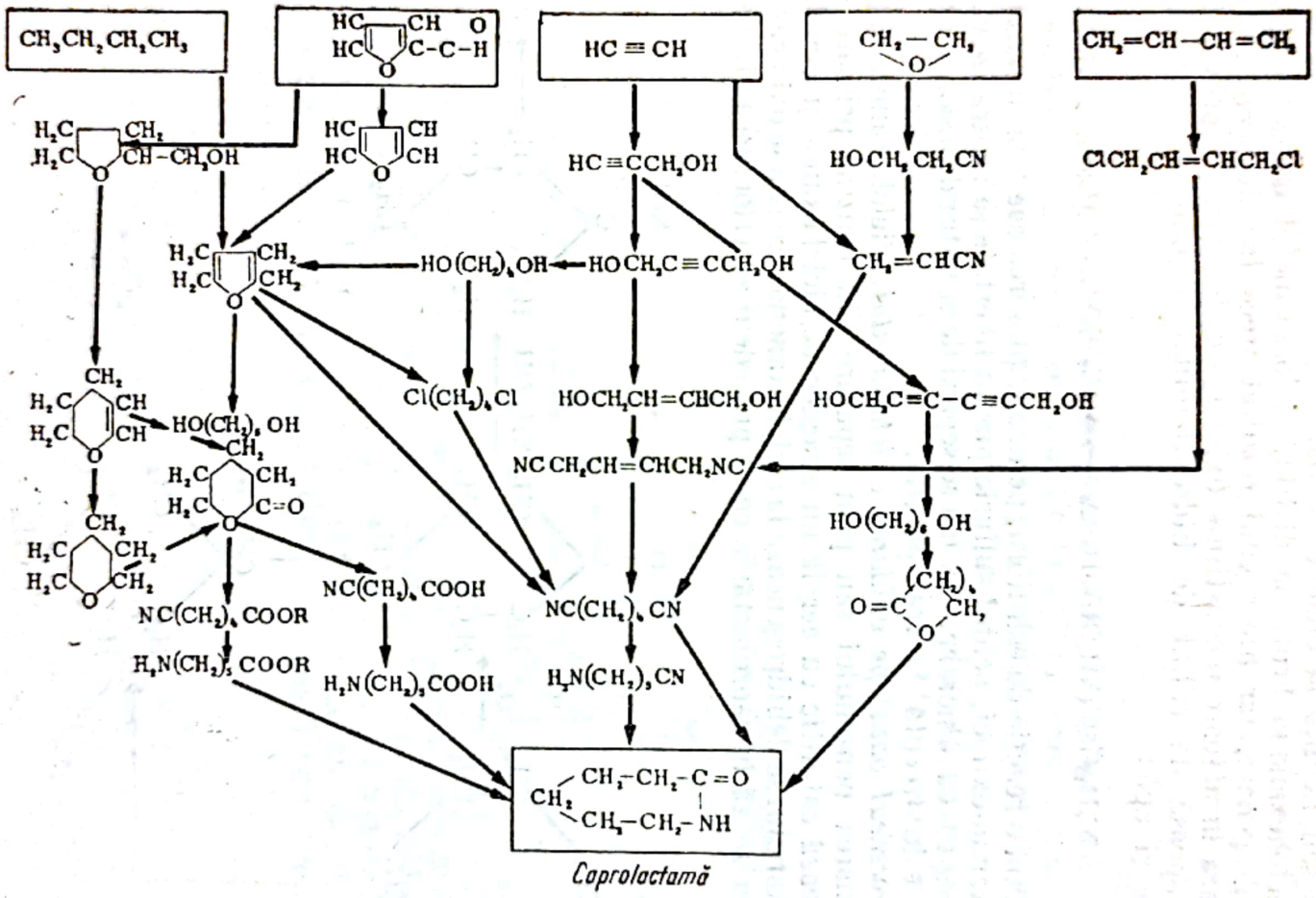


Fig. VII.83. Schema valorificării unor materii prime în vederea obținerii caprolactamei.

Prima fază constă în hidrogenarea fenolului la ciclohexanol, pe catalizator de Al-Ni, la 150—200°C şi 25 at.

Ciclohexanolul se purifică prin distilare, apoi se dehidrogenează în fază gazoasă sau lichidă la ciclohexanonă.

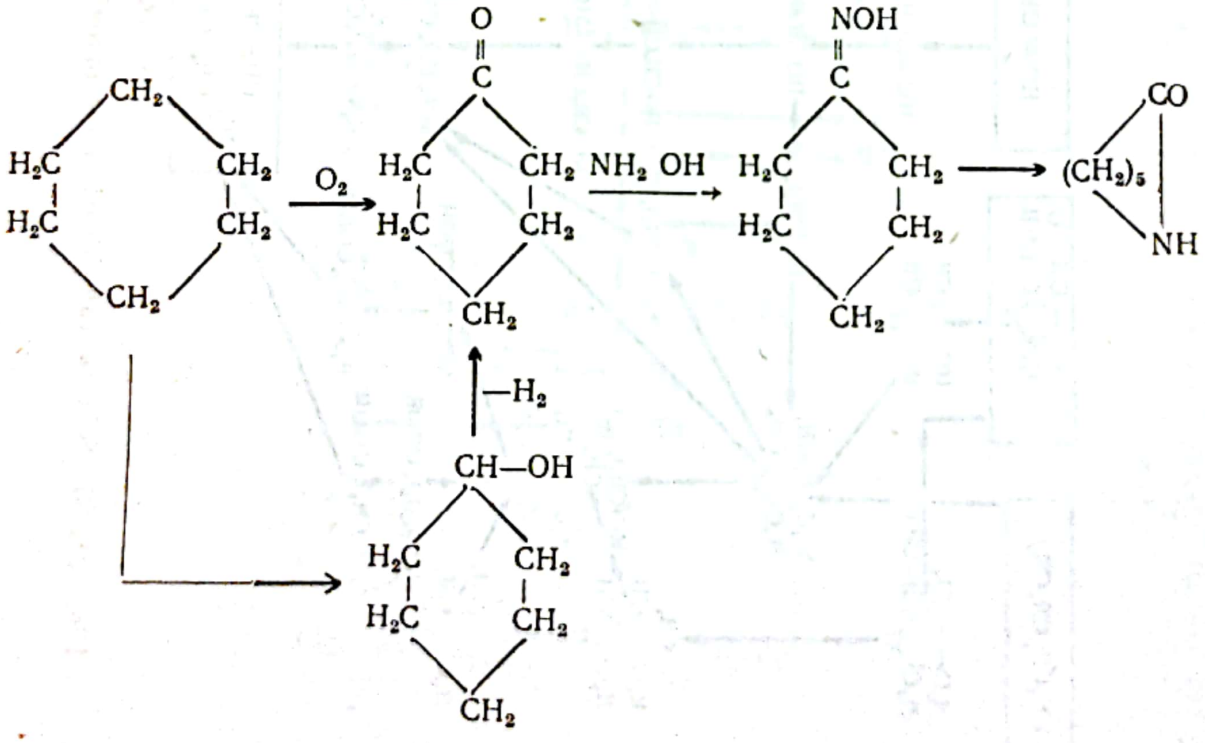
Ciclohexanona brută se distilă, ciclohexanolul nereacţionat se readuce la dehidrogenare, iar hidrogenul rezultat trece la hidrogenarea fenolului.

Faza următoare o constituie oximarea ciclohexanonei prin tratarea ei cu soluţie apoasă de sulfat de hidroxilamină, obţinut din bioxid de sulf, amoniac şi apă:

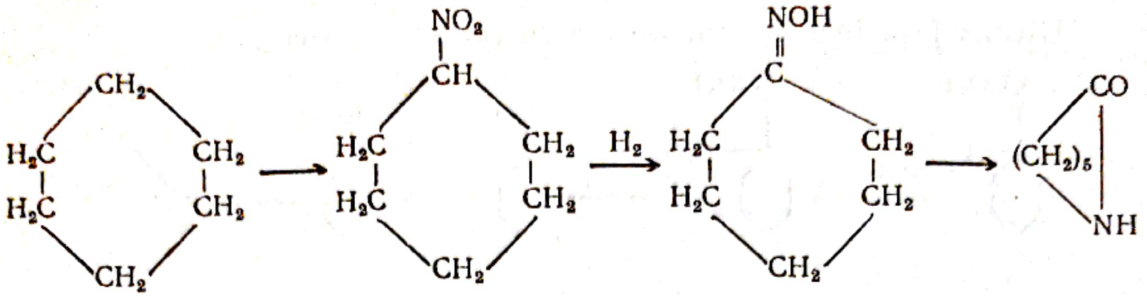
$$2C_6H_{10}O + (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_{10}NOH + H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Fiind o reacţie de echilibru, pentru deplasarea acesteia în sensul formării ciclohexanon-oximei, acidul sulfuric pus în libertate se neutralizează sub agitare energică cu amoniac. Oxima se separă de sulfatul de amoniu prin decantare şi este trecută la transpoziţie.

Procedeul bazat pe oxidarea ciclohexanului. Ciclohexanul, obţinut prin hidrogenarea benzenului sau prin separare din benzine primare naftenice, se oxidează catalitic cu aer la un amestec de ciclohexanol şi ciclohexanonă; ciclohexanolul se dehidrogenează la ciclohexanonă, aceasta se oximează şi oxima se izomerizează în caprolactamă ca în procedeul anterior. Reacţiile sînt următoarele:

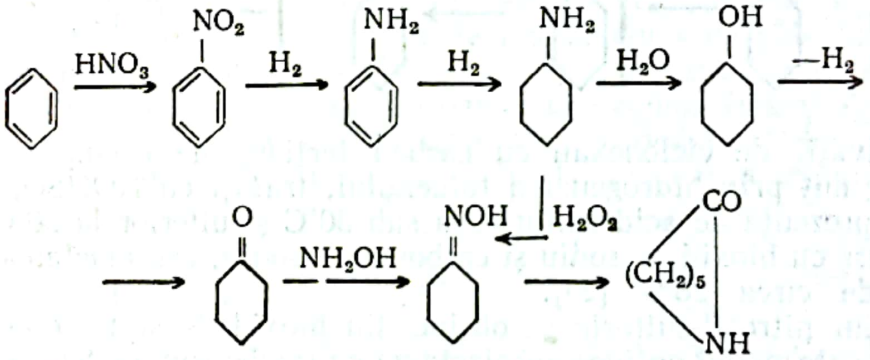


Procedeul bazat pe nitrarea ciclohexanului. Prin nitrarea ciclohexanului cu HNO_3 50—60% se obţine nitro-ciclohexan, care se hidrogenează la ciclohexanon-oximă, iar aceasta se supune transpoziţiei Beckmann:

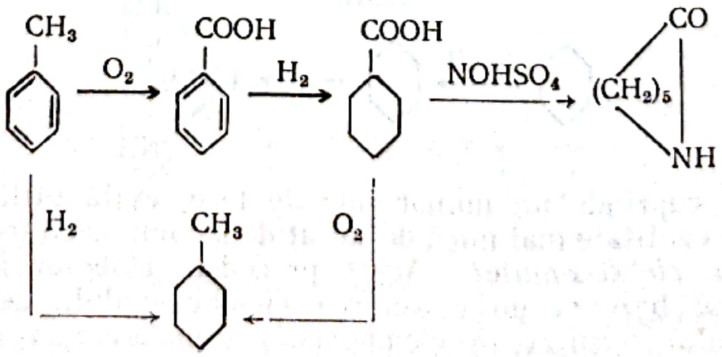


Procedeul bazat pe reducerea nitrobenzenului. Nitrobenzenul, obţinut prin nitrarea benzenului, se reduce catalitic la anilină, care se hidrogenează la ciclohexilamină. Aceasta se hidrolizează pînă la ciclohexanol, de la care se ajunge la caprolactamă pe calea expusă anterior.

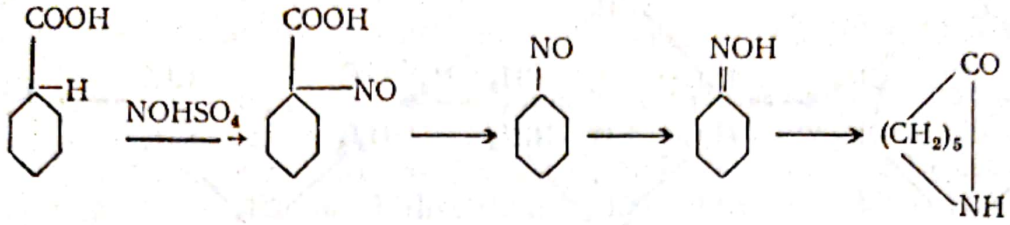
O altă variantă mai raţională din punct de vedere economic, constă în oxidarea ciclohexil-aminei cu apă oxigenată la oximă şi transformarea acesteia în caprolactamă în modul uzual:



Procedeul bazat pe oxidarea toluenului. Procedeul cuprinde următoarele faze: oxidarea catalitică a toluenului pînă la acid benzoic, hidrogenarea catalitică a acidului benzoic în acid hexahidrobenzoic şi conversia acestui acid în caprolactamă prin tratare cu acid nitrozil-sulfuric sau cu un alt agent de nitrozare, în prezenţă de oleum. Caprolactama se separă prin neutralizarea oleumului cu amoniac.

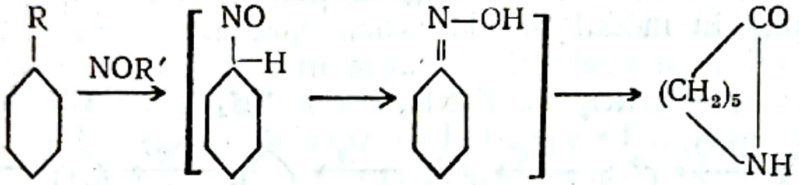


Ultima fază include următoarea succesiune de reacţie:



Simultan cu nitrozarea are loc decarboxilarea acidului hexahidro-benzoic; nitrozo-ciclohexanul se izomerizează în ciclohexanon-oximă şi se transpune în caprolactamă, produsul final, izolabil, al reacţiei.

În egală măsură are loc nitrozarea cu formarea finală de caprolactamă a ciclohexanului substituit. Substituentul este oxidat parţial şi eliminat pe seama agentului de nitrozare:

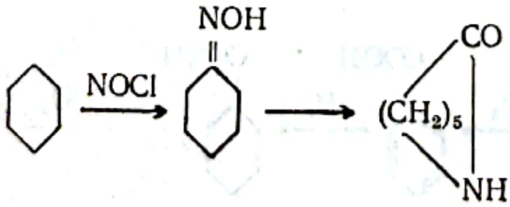


Derivaţii de ciclohexan cu carbon terţiar, de exemplu metil-ciclohexan obţinut prin hidrogenarea toluenului, trataţi cu $NOHSO_4$, NOBr sau NOCl în prezenţă de acid sulfuric la sub 30°C şi ulterior la 50°C sau, după neutralizare cu bioxid de sodiu şi carbonat de sodiu, caprolactamă cu un randament de circa 28% [25].

Acidul nitrozil-sulfuric se obţine din bioxid de sulf şi acid azotic.

Se poate astfel obţine caprolactama cu randament de 80—90%, evitînd utilizarea fenolului deficitar şi plecînd de la toluen, de obicei în exces faţă de benzen.

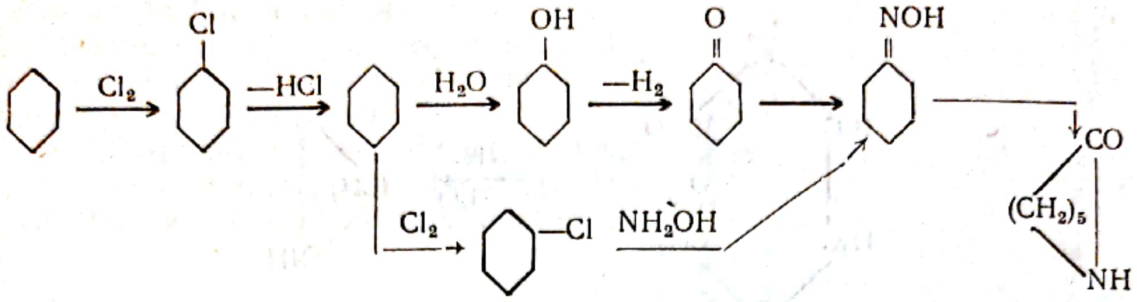
Nitrozarea fotochimică a ciclohexanului. La iradierea unui amestec de ciclohexan şi oxizi de azot sau clorură de nitrozil cu radiaţii ultraviolete, la temperatură de 20—30°C, se obţine ciclohexanon-oxima, care se transpune în caprolactamă în modul uzual:



Procedeul cuprinde un număr mic de faze, evită utilizarea fenolului şi dă ca deşeu o cantitate mai mică de sulfat de amoniu decît metodele clasice.

Clorurarea ciclohexanului. Acest procedeu, elaborat la scară de laborator [26], se bazează pe clorurarea ciclohexanului, dehidroclorurarea clor-ciclohexanului rezultat, în ciclohexenă, transformarea acesteia în ci-

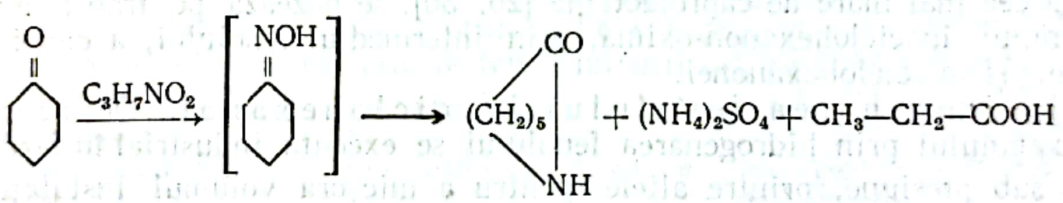
clohexanol, care se prelucrează mai departe ca prin procedeul clasic de la fenol:



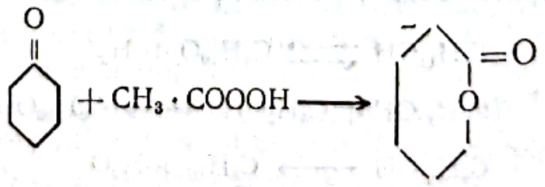
O variantă constă în clorurarea ciclohexenei şi transformarea derivatului clorurat în oximă prin tratare cu acid azotos.

Nu există informaţii asupra aplicării industriale a acestui procedeu.

Oximarea ciclohexanonei cu nitro-alcani. Ciclohexanona se transformă direct în caprolactamă prin tratare cu nitro-alcani [CH_3NO_2 sau $C_2H_4(NO_2)_2$] în prezenţă de acid sulfuric sau oleum la temperatura de 115—120°C. Cele trei reacţii şi anume: formarea sulfatului de hidroxilamină din nitro-alcan şi acid sulfuric, formarea ciclohexanon-oximei din ciclohexanonă şi sulfat de hidroxilamină şi transpoziţia Beckmann a oximei pot avea loc simultan, trecîndu-se peste faza de oximă, produsul final fiind caprolactama:



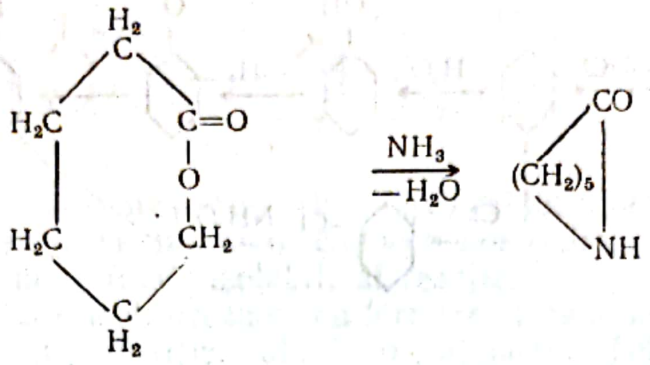
Transformarea ciclohexanonei în lactamă, prin intermediul lactonei. ε-Caprolactona se prepară prin reacţia ciclohexanonei cu o soluţie acetonică de acid peracetic [27], la temperatura de 30—40°C; din amestecul de reacţie lactona se separă prin distilare sub vid:



Randamentul faţă de ciclohexanonă este de 82%.

ε-Caprolactona se transformă în lactama corespunzătoare prin tratare cu soluţie de amoniac 28%, la o presiune de 270 at şi o temperatură de 375°C.

ε-Caprolactama formată se extrage din amestecul de reacţie cu benzen, după care se separă, pură, prin distilare [28]:



Procedeul se practică industrial.

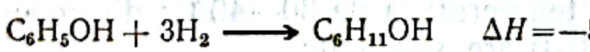
* * *

În continuare se descriu mai amănunţit procedeele aplicate industrial sau în curs de industrializare. Pentru a se evita repetarea descrierii fazelor comune mai multor procedee s-a adoptat următoarea succesiune: obţinerea oximei prin diferitele căi, transpoziţia oximei la lactamă, purificarea lactamei, conform schemei (v. fig. VII.82).

Ciclohexanon-oximă din fenol. Acest procedeu, care produce încă cantitatea cea mai mare de caprolactamă [26, 30], se bazează pe transformarea benzenului în ciclohexanon-oximă, prin intermediul fenolului, a ciclohexanolului şi a ciclohexanonei.

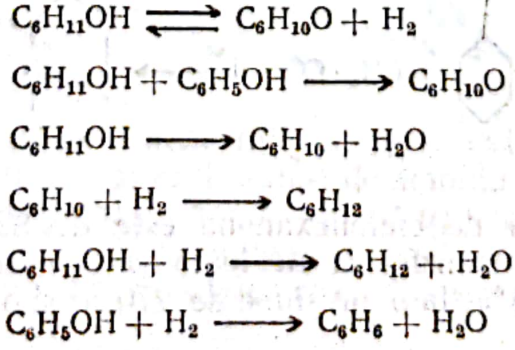
Hidrogenarea fenolului la ciclohexanol. Obţinerea ciclohexanolului prin hidrogenarea fenolului se execută industrial în fază gazoasă sub presiune, printre altele pentru a micşora volumul instalaţiilor. Se lucrează la circa 20 at, la 130—170°C şi cu un exces mare de hidrogen faţă de fenol (1 : 100 mol).

Reacţia decurge după ecuaţia:



$$C_6H_5OH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH \qquad \Delta H = -50 \text{ kcal/mol.}$$

Reacţia principală este însoţită de reacţiile secundare:



$$C_6H_{11}OH \rightleftharpoons C_6H_{10}O + H_2$$

$$C_6H_{11}OH + C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_{10}O$$

$$C_6H_{11}OH \longrightarrow C_6H_{10} + H_2O$$

$$C_6H_{10} + H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

$$C_6H_{11}OH + H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + H_2O$$

$$C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O$$

Constanta de echilibru a reacţiei principale este dată pentru cîteva temperaturi în tabela VII.64.

Hidrogenul, în exces, se recirculă.

Se folosesc catalizatori Raney, din aliaj de nichel-aluminiu.

Catalizatorii pierzîndu-şi în timp activitatea, temperatura de reacţie trebuie treptat ridicată; concomitent creşte

Tabela VII.64

Constantele de echilibru ale reacţiei de hidrogenare

Temperatura °C	Variaţia energiei libere	Constanta de echilibru
150	11 924	$4,47 \cdot 10^6$
160	11 037	$3,6 \cdot 10^5$
170	10 983	$9,54 \cdot 10^4$
180	9 084	$2,5 \cdot 10^4$
227	4 723	$1,17 \cdot 10^2$

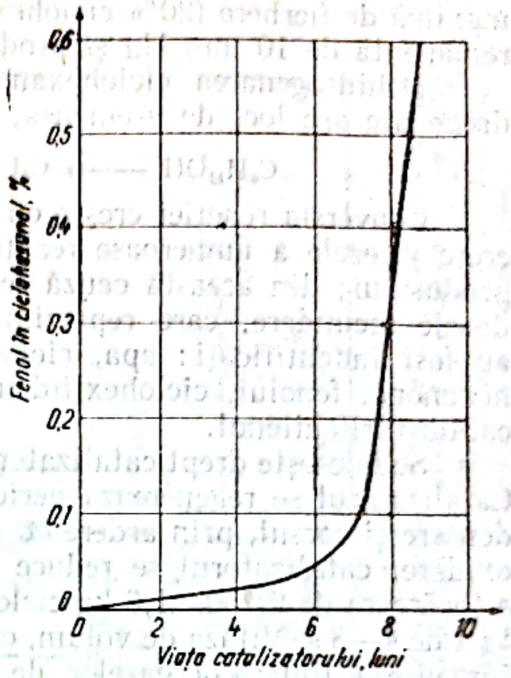


Fig. VII.85. Variaţia conţinutului de fenol în ciclohexanol în funcţie de viaţa catalizatorului de hidrogenare.

însă şi conţinutul în fenol al ciclohexanolului (fig. VII.85), astfel încît la un anumit moment, catalizatorul trebuie regenerat.

Caracteristicile de calitate ale fenolului utilizat pentru hidrogenare sînt:

temperatura de congelare, °C 40,6—40,8
culoarea Hazen 5°
hidrocarburi (izopropil-benzen, α-metil-stiren etc.), p.p. m. 80—200
compuşi cetonici exprimaţi ca oxid de mesitil, p.p. m. 30—50
2-metil-benzofuran, p.p. m. 30— 50
apă p.p. m. 160—250
sulf, p.p. m. 10
solubilitatea 1 p. fenol, la 15,5°C la 13 p. apă

Hidrogenul preîncălzit la 120—150°C, în funcţie de temperatura de reacţie, este saturat cu fenol, în prealabil evaporat. Amestecul este preîncălzit la temperatura de reacţie urmărindu-se îndepărtarea totală a umidităţii, picăturile de fenol lichid dăunînd catalizatorului.

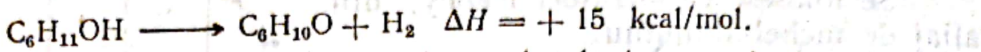
Reactorul de hidrogenare este multitubular, cu catalizatorul în interiorul ţevilor, în exterior circulînd apă sub presiune; prin preluarea căldurii de reacţie aceasta se transformă în abur.

Amestecul hidrogen-ciclohexanol este răcit la 70°C în contracurent cu hidrogenul de recirculare; într-un condensator ulterior se condensează practic tot ciclohexanolul la 40°C şi se separă de hidrogen.

Ciclohexanolul brut se distilă sub vid la 100 mm Hg; într-o primă coloană se elimină produsele cu temperatură de fierbere mai joasă, iar într-o a doua coloană se obţine ciclohexanol pur, ca produs de vîrf. Reziduul coloanei, conţinînd fenol şi ciclohexanol, care formează un azeotrop cu temperatură

maximă de fierbere (20% ciclohexanol, 80% fenol), este distilat la o presiune remanentă de 10 mm Hg şi produsul recirculat la hidrogenare.

Dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă. Reacţia de dehidrogenare are loc, de asemenea, catalitic în fază gazoasă:



$$C_6H_{11}OH \longrightarrow C_6H_{10}O + H_2 \quad \Delta H = +15 \text{ kcal/mol.}$$

Conversia reacţiei creşte cu temperatura, dar la temperaturi mai înalte cresc vitezele a numeroase reacţii secundare, ceea ce duce la impurificarea produsului; din această cauză se lucrează la conversii de 80%. Dintre produsele secundare, care reprezintă o conversie a ciclohexanolului de 2%, au fost indentificaţi: apa, cicloxehena, ciclohexanul ciclohexadienă, ciclohexanonă, fenolul, ciclohexiliden-ciclohexanonă, diciclohe xil-eterul, dodecahidro-trifenilenul.

Se foloseşte drept catalizator un aliaj zinc-fier sub formă de inele zincate. Catalizatorul se regenerează periodic îndepărtîndu-se produsele grele de condensare şi cocsul, prin ardere cu oxigen diluat cu azot (3—5% oxigen); după oxidare, catalizatorul se reduce cu hidrogen la 180—200°C. Se lucrează la o încărcare de 0,750—1,6 kg ciclohexanol/l catalizator · h la un timp de contact de 4—8 s. Vitaza de volum, calculată faţă de faza lichidă, este de 1,10 h^{-1}, iar viteza liniară a gazelor de 0,78 m/s [29].

Ciclohexanolul distilat, provenit de la hidrogenare şi cel recirculat (netransformat în reacţia de dehidrogenare) este evaporat şi încălzit întîi la 300—350°C prin schimb de căldură cu produsele de reacţie (fig. VII.86), iar ulterior la 400—430°C, cu agentul termic al reactorului. La această temperatură, pătrunde în reactorul de dehidrogenare, multitubular, conţinînd catalizatorul. Temperatura de reacţie este cuprinsă între 390 şi 420°C, după activitatea catalizatorului. Se obţine o conversie de 75—85%. Căldura necesară reacţiei este dată de condensarea vaporilor de mercur, folosiţi într-un ciclu termic.

Produsele de reacţie, răcite pînă la 250°C prin preîncălzirea ciclohexanolului, se condensează şi se răcesc la 35°C pentru separarea compuşilor lichizi. Hidrogenul format se circulă la hidrogenarea fenolului.

Faza lichidă, conţinînd ciclohexanol nereacţionat, ciclohexanonă şi substanţe organice provenite din reacţii secundare, se separă în componenţe prin distilare. Separările sînt complicate din cauza sistemului multicomponent şi formării unor azeotropi (tabela VII.65).

Ciclohexanona brută împreună cu produsul de vîrf al primei coloane de ciclohexanol este preîncălzită la 80—90°C şi introdusă în prima coloană de separare a produselor uşoare (fig. VII.87); la un vid de 150 mm Hg se elimină prin vîrful acestei coloane cu talere ciclohexanul, ciclohexena şi apa. Produsul de bază este introdus într-o a doua coloană, lucrînd la 60 mm Hg, din care rezultă ca produs de vîrf ciclohexanona pură, care se trimite la oximare; reziduul acestei coloane se reciclează la distilarea ciclohexanolului.

Caracteristicile tehnice ale coloanelor de fracţionare ale sistemului ciclohexanol-ciclohexanonă sînt date în tabela VII.66.

Prin distilare rezultă o ciclohexanonă de 98%, cu circa 2% ciclohexanol, avînd caracteristicile din tabela VII.67.

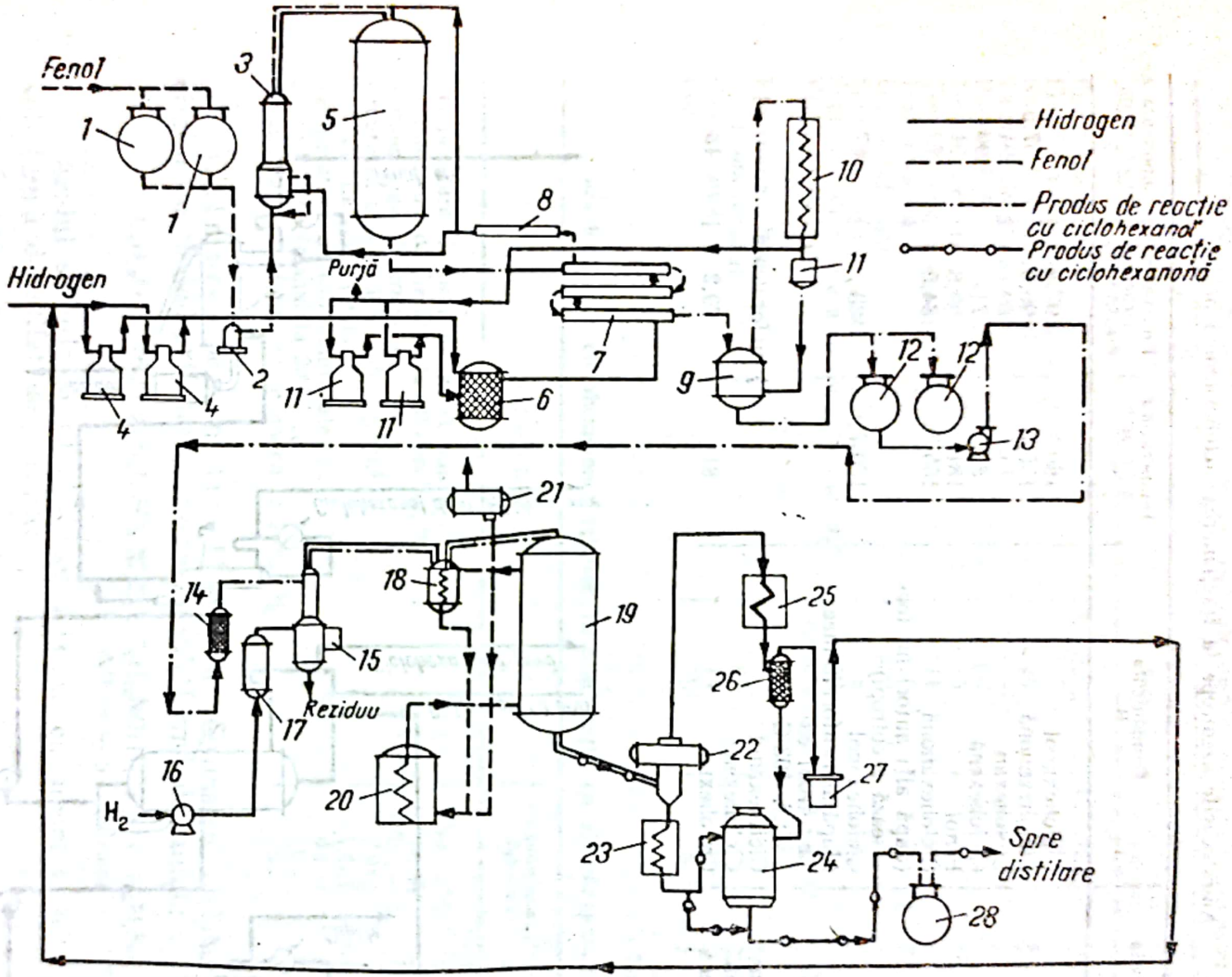


Fig. VII.86. Schema instalației de obținere a ciclohexanonei din fenol:

1 — rezervor; *2* — pompă de dozare cu piston; *3* — evaporator; *4* — compresoare; *5* — reactor; *6* — purificare catalitică a H_2; *7* — schimbător de căldură; *8* — preîncălzitor cu abur; *9* — condensator parțial; *10* — condensator final; *11, 26* — separatoare; *12* — rezervoare; *13* — pompe; *14* — preîncălzitor; *15* — evaporator cu coloană de serparare; *16* — suflantă; *17, 18* — preîncălzitoare; *19* — reactor tubular; *20* — cazan cu vapori de mercur; *21* — deflegmator; *22, 23* — condensatoare; *24* — rezervor intermediar; *25* — răcitor final; *27* — gazometru; *28* — rezervor final.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII.65

Amestecurile azeotrope la fracţionarea ciclohexanonei brute

Componenta A	Componenta B	Temperatura de fierbere °C	Punctul de fierbere azeotrop °C	Componenta A în azeotrop, %
Apă	Ciclohexanol	160,7	97,8	80
Apă	Ciclohexanonă	155,7	96,0	57,5
Apă	Ciclohexan	81	69	91
Apă	Ciclohexenă	84	71	90
Apă	Fenol	181	99,6	91
Fenol	Ciclohexanonă (după alţi autori nu formează azeotropi)	155,7	184,5	72
Fenol	Ciclohexanol (după alţi autori formează azeotropi cu p.f. 103°C	160,7	183	87
Ciclohexanonă	Ciclihexanol		nu formează	azeotropi
Ciclohexadienă	Ciclohexenă			
Ciclohexadienă	Ciclohexan	81	79,2	48

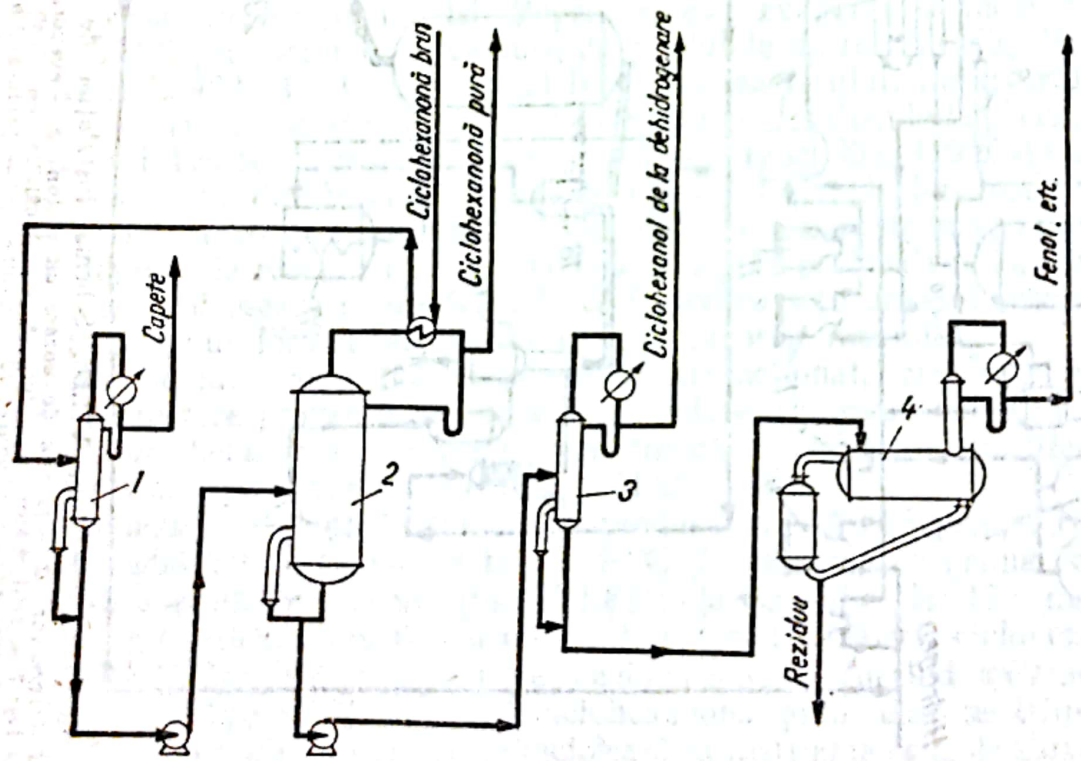


Fig. VII.87. Schema instalaţiei de distilare a ciclohexanonei:

1 — coloană de separare a produselor uşoare; *2* — coloană de ciclohexanonă; *3* — coloană de ciclohexanol; *4* — coloană discontinuă de recuperare din cozile de distilare ale coloanelor 2 şi 3.

Tabela VI.66

Caracteristicile tehnice ale coloanelor de fracţionare a ciclohexanonei

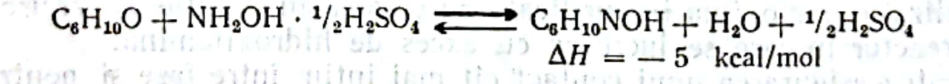
Caracteristicile tehnice	Coloana I (de capete)	Coloana II (de ciclohexanonă)	Coloana III (de ciclohexanol)
Funcţionare	Continuă	Continuă	Continuă
Presiunea remanentă la vîrf, mmHg	175	50	70
Numărul de talere reale	25	60	20
Talerele de alimentare	11—13	28—32	9—11
Raportul de reflux	1/4	1/5	1/4
Temperatura la vîrf, °C	60	67	95
Temperatura la bază, °C	114	98	130
Înălţimea, m	16	28	10
Diametrul, mm	900	1 800	600
Suprafaţă de încălzire la bază, m²	8	25	5
Suprafaţa de răcire a condensatorului, m²	13	28	7
Produsul de vîrf	Ciclohexenă	Ciclohexanonă	Ciclohexanol
Produsul de bază, % (ciclohexanonă)	83	5	0
Ciclohexanol,	14	90	5
Cozi	3	5	95

Tabela VII.67

Caracteristicile ciclohexanonei tehnice în comparaţie cu ciclohexanona pură

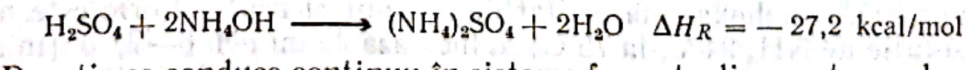
Caracteristicile	Ciclohexanonă tehnică	Ciclohexanonă pură
Temperatura de fierbere la 760 mmHg, °C	154—156	155,6
Temperatura de fierbere la 40 mm Hg, °C	61—63	61,8
Temperatura de congelare, °C	—26...—31	—45
Greutatea specifică la 20°C, gf/cm³	0,948	0,947
Indicele de refracţie la 20°C	1,451	1,452
Temperatura de inflamabilitate, °C	44	44
Solubilitatea în apă la 20°C, %	9	9
Solubilitatea apei în ciclihexanonă la 20°C, %	6	6

Oximarea cu hidroxilamină. Oximarea ciclohexanonei se efectuează cu hidroxilamină, introdusă sub formă de sulfat:



$$C_6H_{10}O + NH_2OH \cdot {}^1/_2H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_{10}NOH + H_2O + {}^1/_2H_2SO_4$$
$$\Delta H = -5 \text{ kcal/mol}$$

Acidul sulfuric rezultat se neutralizează cu amoniac, fiind recuperat sub formă de sulfat de amoniu:



$$H_2SO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \quad \Delta H_R = -27{,}2 \text{ kcal/mol}$$

Reacţia se conduce continuu în sisteme formate din reactoare-decantoare; faza organică (cicloxehanon-oximă), circulînd în contracurent cu faza apoasă

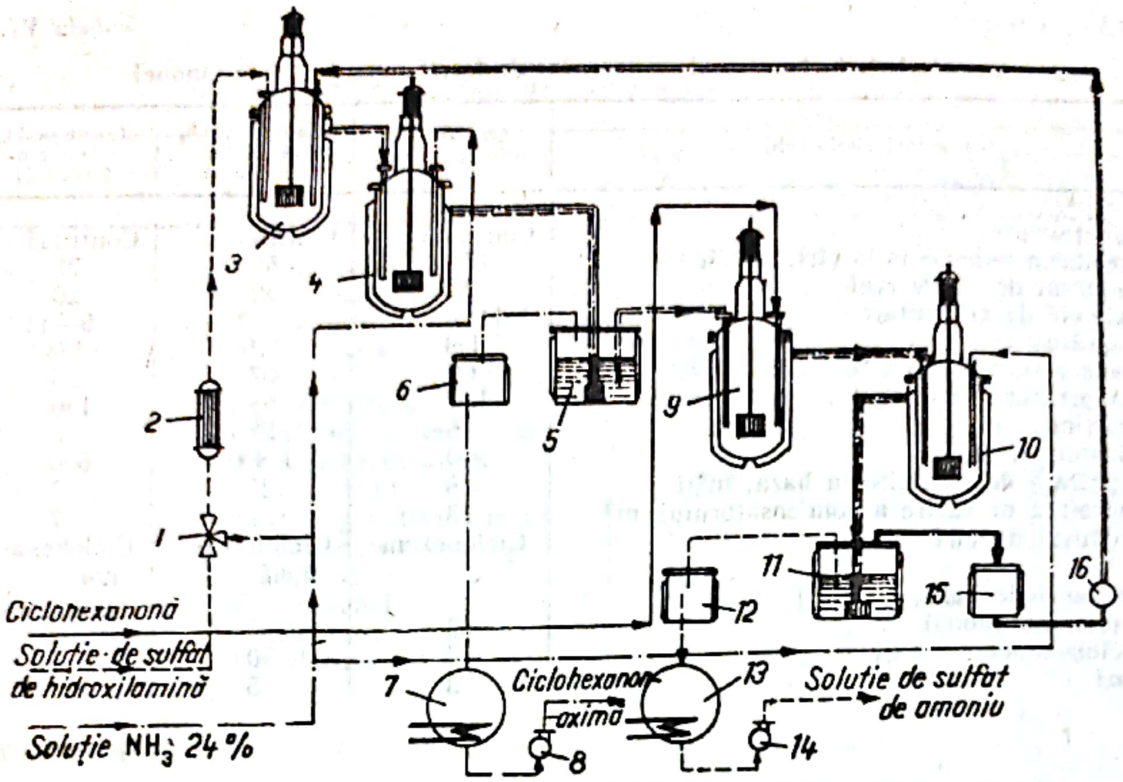


Fig. VII.88. Schema instalaţiei pentru fabricarea continuă a ciclohexanonoximei: *1* — amestecător; *2* — preîncălzitor; *3* — reactor de oximare; *4, 10* — vas de neutralizare; *5, 11* — separator; *6, 7* — vase de depozitare; *8, 14, 16* — pompe; *9* — reactor; *12, 15* — vase intermediare; *3* — rezervor.

(sulfat de hidroxilamină, sulfat de amoniu). În practică se folosesc două reactoare de oximare, urmate de reactoarele respective de neutralizare şi de decantare (fig. VII.88).

Pentru ca să se obţină randamente maxime de transformare atît a ciclohexanonei cît şi a sulfatului de hidroxilamină se foloseşte pe rînd cîte un exces dintr-unul sau celălalt reactant. În primul reactor oximarea cetonei are loc în prezenţa unei cantităţi de sulfat de hidroxilamină, aproximativ dublă faţă de cea stoechiometric necesară; se obţine astfel o oximă relativ pură, cu un minim de cetonă nereacţionată şi o fază apoasă conţinînd excesul de hidroxilamină; în reactorul final de oximare, această cantitate de hidroxilamină nereacţionată este pusă în prezenţa unui exces de cetonă; hidroxilamina va fi total utilizată, iar oxima impurificată cu cetonă în soluţie se recirculă, la primul reactor în care se lucrează cu exces de hidroxilamină.

Pentru asigurarea unui contact cît mai intim între faze şi pentru menţinerea temperaturii la 75°C, agitarea trebuie să fie foarte energică.

Amestecul rezultat din primul reactor cu un *p*H 2—3, conţinînd ciclohexanon-oximă, ciclohexanonă, sulfat de amoniu şi acid sulfuric este neutralizat cu soluţie de NH_3 24%, la 75°C; se lucrează la un *p*H 6—7, obţinîndu-se prin aceasta şi o creştere a conversiei, ca urmare a deplasării echilibrului, deoarece oxima se separă.

Produsul neutralizat se separă în două faze, o soluţie apoasă de sulfat de amoniu 35%, mai grea, alta organică formată din ciclohexanon-oximă şi ciclohexanonă. Faza organică se introduce în cel de al doilea reactor împreună cu un exces de sulfat de hidroxilamină; se lucrează la aceiaşi temperatură ca şi în primul reactor. Neutralizarea produsului de reacţie decurge ca şi pentru prima treaptă de reacţie.

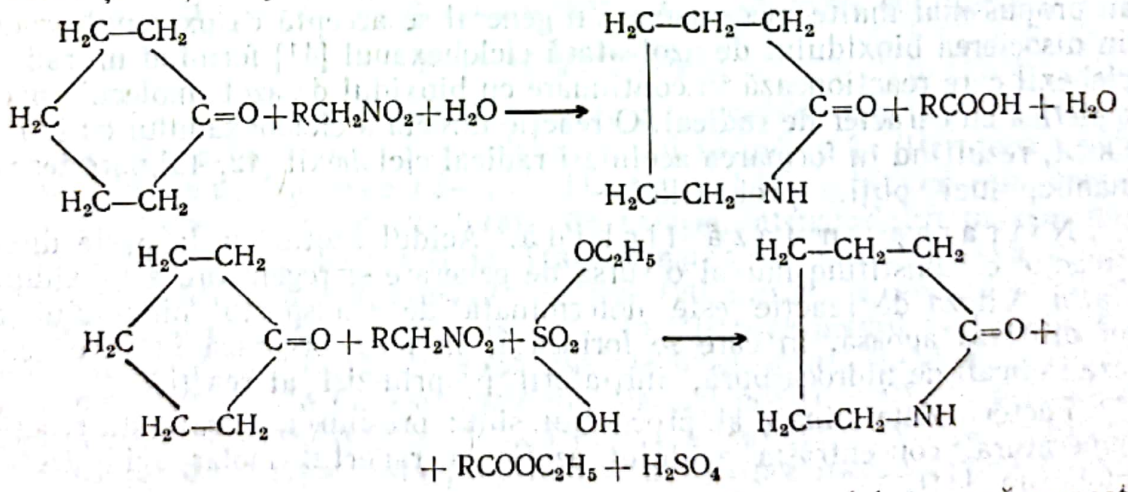
Faza apoasă rezultată după separare este recirculată la primul reactor, ca agent de oximare.

Soluţia finală de sulfat de amoniu este evaporată pentru obţinerea produsului cristalizat folosit ca îngrăşământ.

Oxima rezultă, la temperatura ultimului vas de neutralizare ca o fază lichidă, cu un conţinut de 93—96% oximă, restul fiind apă şi 0,3—1% cenuşă. Ea corespunde condiţiilor impuse de transpoziţie.

Caprolactamă prin oximarea ciclohexanonei cu nitro-alcani şi transpoziţie. Acest procedeu realizează trecerea directă de la ciclohexanonă la caprolactamă, fără a mai separa oxima. Ciclohexanona se introduce în mod continuu într-un amestec de un nitro-alcan primar [CH_3-NO_2, $C_2H_4(NO_2)_2$ sau $C_3H_7NO_2$] şi acid sulfuric concentrat. La temperatura de 115—120°C au loc trei reacţii simultane: formarea sulfatului de hidroxilamină din nitro-alcan şi acid sulfuric, oximarea ciclohexanonei cu sulfatul de hidroxilamină şi transpoziţia oximei formate. Ca produs final se obţine caprolactama cu randament de 90%, iar ca produs secundar acidul gras corespunzător. Lucrînd cu sulfat de etil se poate obţine esterul respectiv. Se reduce astfel numărul de faze în proces.

Reacţia dintre ciclohexanonă şi nitro-alcani primari se realizează cel mai bine cu nitro-etan şi nitro-metan, datorită faptului că aceşti nitro-derivaţi se obţin în stare pură prin nitrarea parafinelor respective. Hidrocarburile superioare dau prin nitrare un amestec de nitro-derivaţi primari, secundari şi terţiari [31, 32].



Randamentul este de 80% caprolactamă faţă de ciclohexanonă respectiv 80—85% ester cînd reacţia se realizează în prezenţa sulfatului de etil.

Se introduce întîi nitro-alcanul în acid sulfuric şi apoi ciclohexanona. Pentru separarea caprolactamei din amestecul de reacţie se introduce în final

amoniac; se separă în felul acesta un strat superior de caprolactamă şi unul inferior de sulfat de amoniu.

Reacţia poate fi folosită şi pentru obţinerea acidului 6-amino-capronic, acidul sulfuric catalizînd reacţia de hidroliză la diluarea topiturii de lactamă.

Dizolvarea preliminară a nitro-etanului este favorabilă deoarece conduce la un mers uniform al reacţiei şi măreşte randamentul. Procedeul poate fi realizat şi continuu.

Există indicaţii [30] că pe baza acestui procedeu funcţionează o uzină experimentală în S.U.A.

Oximarea cu nitro-alcani a fost elaborată la scară de laborator în R.S. Cehoslovacă [33], unde s-a folosit CH_3NO_2, cum şi în R.P. Polonă, unde agentul de oximare a fost $C_2H_4(NO_2)_2$ [32].

Metoda nu pare mai economică decît cele aplicate în prezent.

Nitrarea ciclohexanului. Acest procedeu se bazează pe următoarele operaţii: cicloxehanul se nitrează cu acid azotic, dînd nitro-ciclohexan; aceasta se reduce în ciclohexanonoximă, care se transformă în caprolactamă în modul cunoscut [26, 30, 34].

Nitrarea ciclohexanului are loc cu acid azotic [3] atît în fază lichidă cît şi în fază gazoasă sau cu NO_2 în fază gazoasă [34, 40, 44—46]. Concomitent cu nitrarea au loc şi reacţii secundare complexe, dintre care predomină cele de oxidare, cu ruperea legăturii C—C.

Reacţiile de nitrare în fază gazoasă au loc la temperaturi înalte (400—500°C) şi la durate de staţionare scurte (0,5—10 s).

Pentru reacţia:

$$C_6H_{12} + NO_2 \longrightarrow C_6H_{11}NO_2$$

s-au propus mai multe mecanisme. n general se acceptă că oxigenul produs prin disocierea bioxidului de azot atacă ciclohexanul [41] formînd un radical ciclohexil care reacţionează în continuare cu bioxidul de azot, moleculă paramagnetică cu caracter de radical. O reacţie directă a ciclohexanului cu bioxid de azot, rezultînd în formarea aceluiaşi radical ciclohexil [42, 43] pare termodinamic, mai puţin probabilă.

N i t r a r e a în f a z ă l i c h i d ă. Acidul azotic nu ia parte direct la reacţie ci constituie numai o sursă de generare şi regenerare a bioxidului de azot. Viteza de reacţie este determinată de transportul bioxidului de azot din faza apoasă, în care se formează, în faza organică în care generează radicali de hidrocarbură, iniţiatorii propriu-zişi ai reacţiei.

Factorii determinaţi ai procesului sînt: presiunea, durata de reacţie, temperatura, concentraţia acidului azotic şi raportul molar acid azotic: ciclohexan [44].

Influienţa presiunii asupra conversiei, reprezentată în fig. VII.89, este foarte importantă, o creştere a presiunii de la 3 la 20 at dublînd conversia. Compoziţia produselor de reacţie variază numai între 0 şi 10 at; cu creşterea

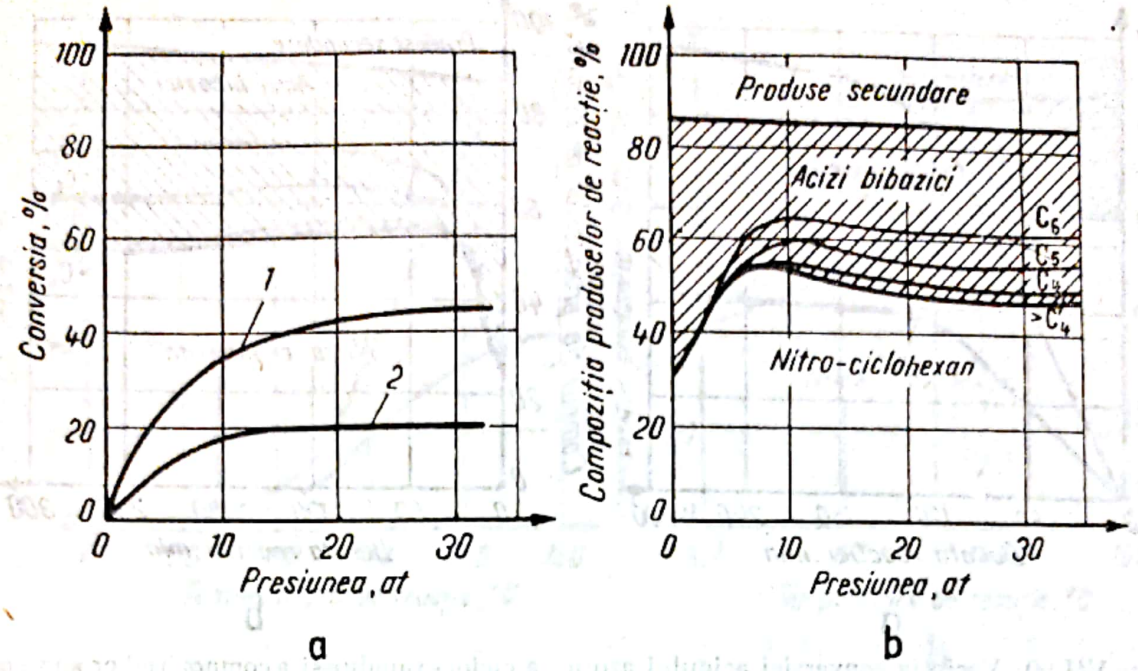


Fig. VII.89. Variaţia conversiei acidului azotic, a ciclohexanului şi a compoziţiei produselor de reacţie în funcţie de presiune la — 120°C, 60 min; raportul molar ciclohexan: acid azotic 33% 1:1:
a — acid azotic (*1*) şi ciclohexan (*2*); *b* — compoziţia produselor de reacţie.

presiunii o parte din nitro-ciclohexanul format pare a fi distrusă. Creşterea presiunii măreşte şi viteza de reacţie, datorită măririi solubilităţii bioxidului de azot în amestecul de reacţie.

Plafonarea conversiei peste un anumit nivel de creştere a presiunii se explică prin prezenţa oxidului de azot care deplasează echilibrul:

$$NO_2 + NO \rightleftharpoons N_2O_3$$

spre dreapta, ceea ce duce la o micşorare a vitezei de reacţie.

La nitrarea discontinuă a ciclohexanului se indică în literatura de specialitate durate de reacţie de 0,3—10 h. Din fig. VII.90 rezultă că randamentul în nitro-ciclohexan creşte cu durata de reacţie, atingînd un maxim după 75 min, şi scăzînd apoi uşor în timp. Transformarea ciclohexanului şi a acidului azotic creşte, liniar, într-o primă perioadă de 120 min, după care transformarea ciclohexanului rămîne constantă la 40%, în timp ce acidul azotic este consumat în continuare în reacţii succesive ale produsului. Randamentele mici în nitro-ciclohexan, la durate scurte ale reacţiei pot fi explicate prin faptul că în perioada iniţială reacţia globală este determinată de viteza de formare a bioxidului de azot; reacţia propriu-zisă de nitrare începe numai după ce bioxidul de azot a atins o concentraţie minimă. Aceasta, o dată atinsă, reacţia decurge cu viteză constantă atît timp cît este suficient acid azotic care să furnizeze constant cantitatea de bioxid de azot necesară. Cu creşterea duratei de reacţie, cantitatea de nitro-ciclohexan şi de produse derivate (ciclohezil-

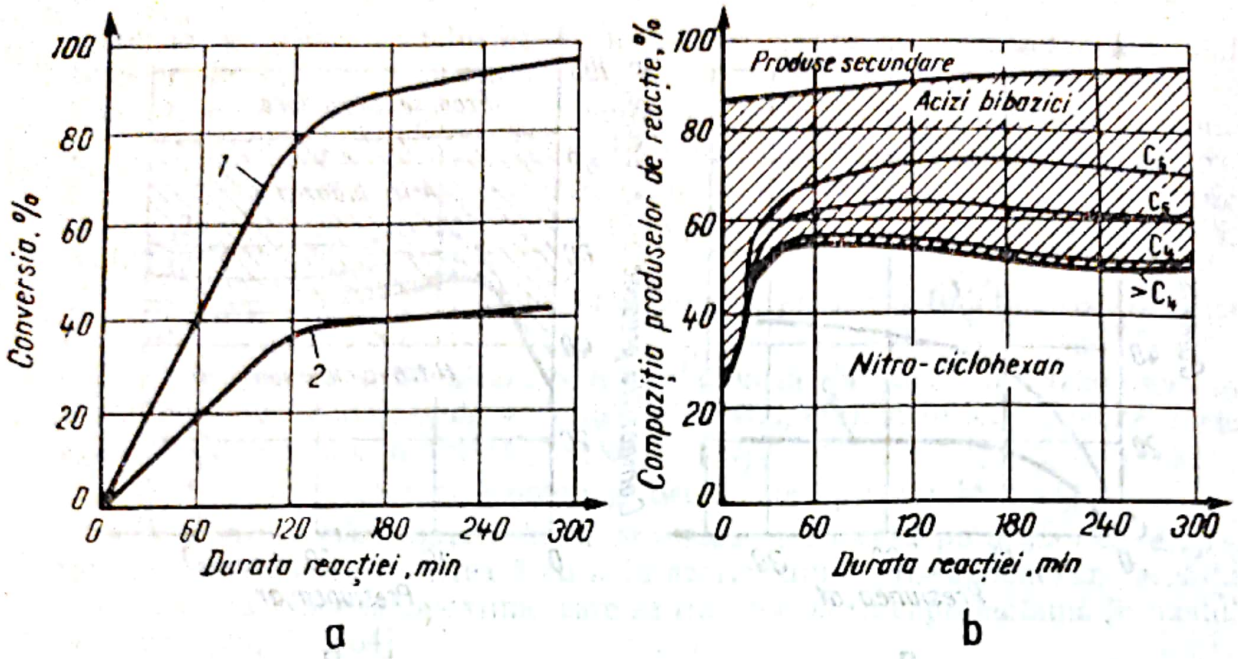


Fig. VII.90. Variaţia conversiei acidului azotic, a ciclohexanului şi a compoziţiei produselor de reacţie în funcţie de durata reacţiei, la 120°C, 15 at, raportul molar ciclohexan:acid azotic 33% 1:1:

a — acid azotic (*1*) şi ciclohexan (*2*); *b* — compoziţia produselor de reacţie.

nitrit, ciclohexil-nitrat, dinitro-ciclohexan, nitro-ciclohexană etc.) devine mai mică, deoarece sub influienţa acidului azotic se transformă în acizi bibazici inferiori, a căror cantitate creşte.

Reacţia decurge cu viteză măsurabilă peste 100°C, conversia crescînd liniar cu temperatura. Cu creşterea temperaturii, cantitatea de acid adipic în procesul final scade, pe cînd cantitatea celorlalţi acizi (glutaric, succinic) rămîne constantă, în tot domeniul de temperatură experimentat (fig. VII.9i).

Desfăşurarea reacţiei poate fi urmărită în funcţie de cantitatea de gaze degajată (fig. VII.92). Pînă la 80°C nu se formează deloc gaz, dar cu creşterea temperaturii degajarea de gaz devine din ce în ce mai puternică. Creşterea temperaturii determină şi creşterea cantităţii de acid azotic consumat şi cea a nitrociclohexanului format.

La acelaşi raport molar acid azotic: ciclohexan, creşterea concentraţiei acidului azotic măreşte viteza de reacţie şi cantitatea de produse de oxidare (fig. VII.93), dar peste o anumită limită creşte şi cantitatea de produse formate prin reacţii ulterioare ale nitro-ciclohexanului.

Viteza reacţiei de nitrare este influenţată şi de raportul reactanţilor. Dacă la concentraţii egale se măreşte volumul fazei acide, viteza de reacţie scade, pe cînd creşterea volumului fazei organice accelerează reacţia (fig. VII.94), cea de nitrare decurgînd în faza organică.

În fig. VII.95 este reprezentată o instalaţie cu un reactor semicontinuu de nitrare în fază lichidă, construit din oţel inoxidabil (tip V2A). Ciclohexanul

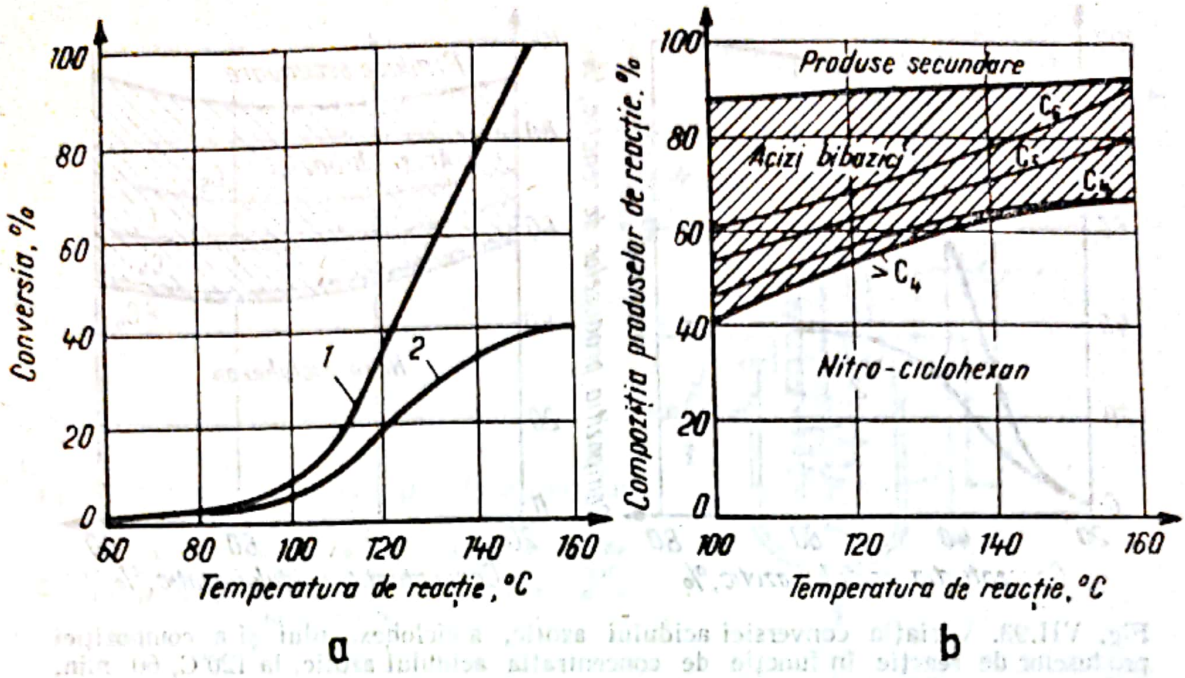


Fig. VII.91. Variația conversiei acidului azotic, a ciclohexanului și a compoziției produselor de reacție în funcție de temperatura de reacție, la 60 min, 15 at, raport molar ciclohexan: acid azotic 33% 1:1:

a — acid azotic (*1*) și ciclohexan (*2*); *b* — compoziția produselor de reacție.

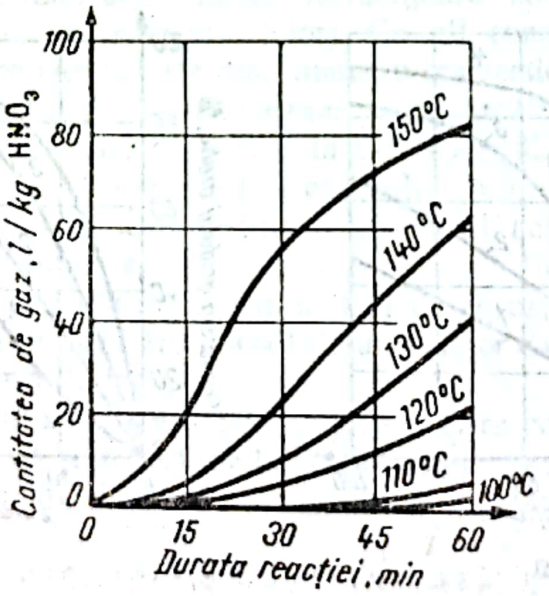


Fig. VII.92. Cantitatea de gaze degajată în funcție de temperatura reacției, la 15 at, raportul molar ciclohexan:acid azotic 33%, 1:1.

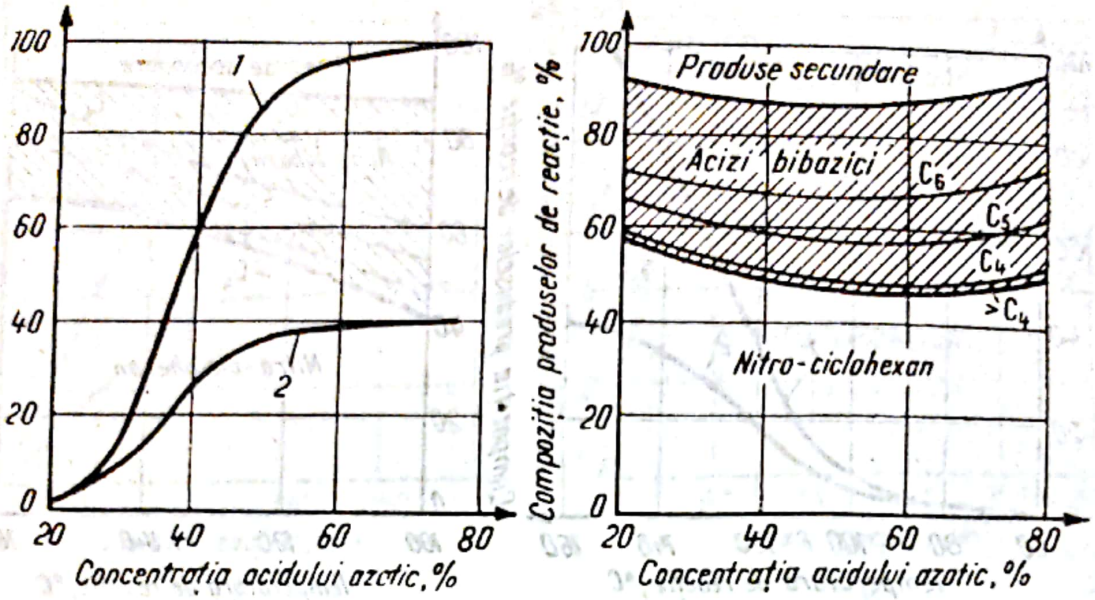


Fig. VII.93. Variația conversiei acidului azotic, a ciclohexanului și a compoziției produselor de reacție în funcție de concentrația acidului azotic, la 120°C, 60 min, 15 at și raport molar acid azotic:ciclohexan 1:1:

a — acid azotic (*1*) și ciclohexan (2); *b* — compoziția produselor de reacție.

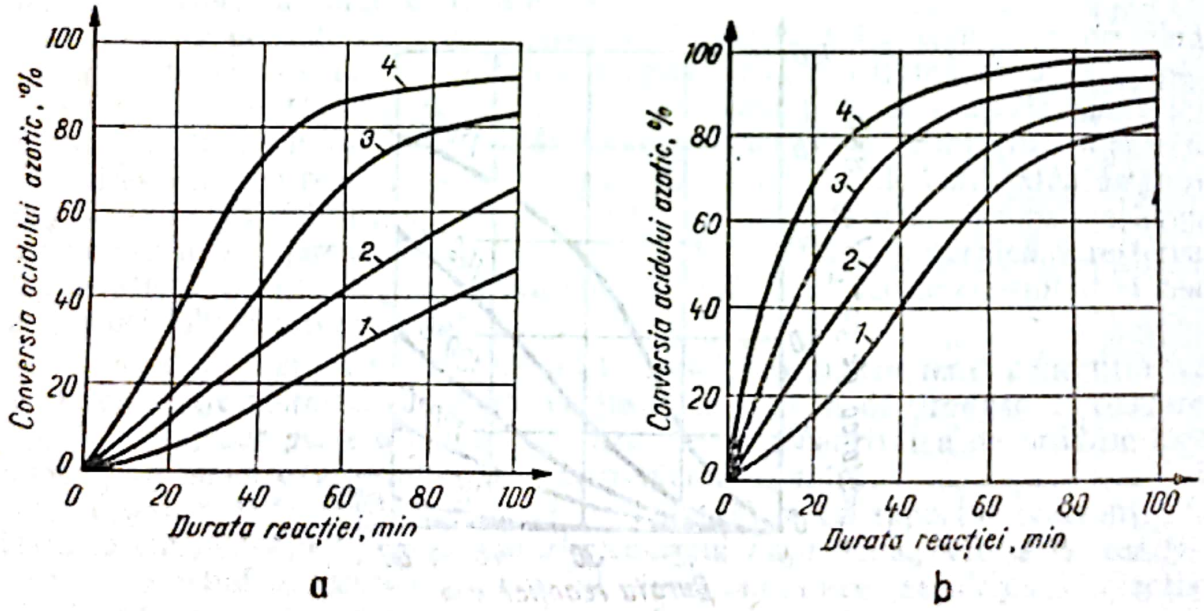


Fig. VII.94. Variația conversiei acidului azotic în funcție de durata reacției la diferite concentrații ale acidului azotic și pentru diferite raporturi molare pentru 125°C, 15 at:

a — concentrații ale acidului azotic: *1* — 30%; *2* — 33%; *3* — 40%; *4* — 50%; *b* — raporturi molare acid azotic: ciclohexan: *1* — 1:1; *2* — 1:2; *3* — 1:3; *4* — 1:4.

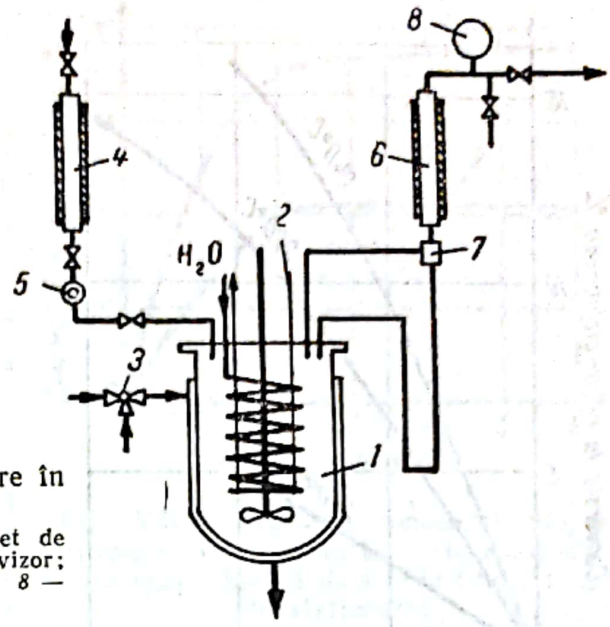


Fig. VII.95. Schema instalaţiei de nitrare în fază lichidă:

1 — reactor; *2* — termoelement; *3* — robinet de amestec apă-abur; *4* — preîncălzitor; *5* — vizor; *6* — condensator de reflux; *7* — separator; *8* — manometru.

se introduce preîncălzit la temperatura de reacţie. Gazele formate sînt răcite pentru condensarea substanţelor lichide antrenate, după care sînt destinse.

Nitrarea cu acid azotic în fază gazoasă. Nitrarea ciclohexanului se efectuează cu acid azotic la 430—456°C la un raport ciclohexan: acid azotic de 4 : 1, cu conversie de 17—21% [45—47].

Raportul ciclohexan: acid azotic influenţează conversia în prezenţa sau în absenţa de iniţiator radicalic (clor). Cu cît concentraţia ciclohexanului este mai mare, conversia este mai mare; o conversie de 30% se obţine în absenţa clorului la un raport ciclohexan: acid azotic de 26 : 1.

Cea mai mare conversie, se obţine la un raport C_6H_{12} : HNO_3 : Cl_2 de 17 : 1 : 0,2 şi reflectă efectul favorabil al excesului de hidrocarbură şi a concentraţiei mari în clor. Agentul de nitrare şi clorul acţionează competitiv asupra formării radicalilor alchil.

Pentru evitarea pericolului de explozie şi de coroziune s-a recomandat nitrarea ciclohexanului în fază de vapori într-un reactor cu dispersie de săruri topite (nitraţi alcalini) [39].

Nitro-ciclohexanul se poate obţine şi prin nitrare cu acid azotic diluat, 20%, la presiuni 270 at şi raport molar ciclohexan: acid azotic de 0,5 : 1. La o durată de staţionare de 2—6 min se obţine un randament de 75% în nitro-derivat [48].

Nitrarea cu bioxid de azot în fază gazoasă. Nitrarea alcanilor şi naftenelor în fază gazoasă cu bioxid de azot decurge, în general, la temperaturi mai joase decît nitrările cu acid azotic şi deci ar fi susceptibilă să ducă la randamente mai mari şi în cazul ciclohexanului.

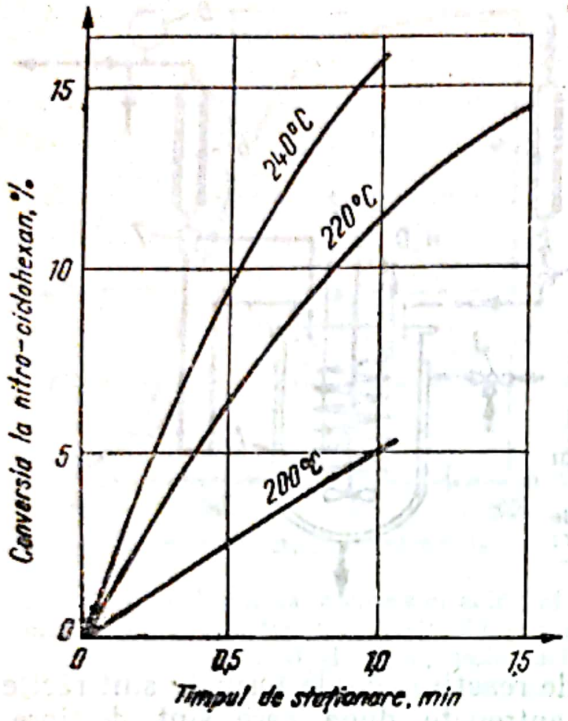


Fig. VII.96. Variaţia conversiei NO_2 la nitro-ciclohexan în funcţie de timpul de staţionare la un raport molar ciclohexan: bioxid de azot de 4 şi la diferite temperaturi.

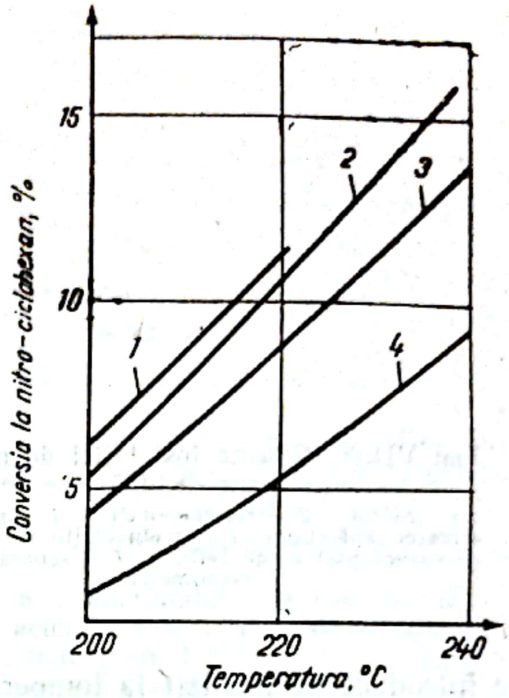


Fig. VII.97. Variaţia conversiei NO_2 la nitro-ciclohexan în funcţie de temperatură la diferite raporturi molare şi diferiţi timpi de staţionare:
1 — 2; 1,5 min; *2* — 4; 1,0 min; *3* — 2; 1,0 min *4* — 2; 0,5 min.

Ecuaţia de viteză a nitrării dedusă experimental are forma [49]:

$$\%NO_2 \text{ transformat în NCH} = -1{,}509237\,(10^{-2})\,t + 4{,}99278\,(10^{-2})\,t\tau + 6{,}96852\,(10^{-4})\,t^2 - 2{,}83658\,\tau^2$$

în care NCH este nitro-ciclohexanul;
t — temperatura, în °C;
τ — durata de staţionare, în min.

Energia de activare a reacţiei, 33,1 kcal/mol, este apropiată de cea a reacţiei de oxidare, 27 kcal/mol, datorită similarităţii mecanismului reacţiilor înlănţuite.

Conversia bioxidului de azot la nitro-ciclohexan creşte cu temperatura şi cu durata de staţionare (fig. VII.96 şi VII.97) şi are valoarea maximă 15,8% la 240°C şi 1 min şi la un raport molar ciclohexan: bioxid de azot de 4. Conversia ciclohexanului la substanţe nevolatile şi la ciclohexanonă are o evoluţie asemănătoare în raport cu temperatura şi durata de staţionare, ca şi conversia la nitro-ciclohexan; valorile respective atinse sînt de 8,1% conversie a cicloxehanului la nevolatile (la 240°C, 1 min, raport 2) şi 1,2% conversie la ciclohexanonă. O parte din bioxidul de azot se transformă în produse gazoase cu conversiile: 11,7% azot; 61,1% NO; 8,3% CO; 1,55% N_2O; 8,20% CO_2.

Randamentele în nitro-ciclohexan variază între 30 şi 70% fără o corelare aparentă cu temperatura şi durata de staţionare.

Conversia la nitro-ciclohexan creşte cu creşterea raportului molar ciclohexan: nitro-ciclohexan pînă la 4, după care se plafonează (fig. VII.98).

Conversiile şi randamentele obţinute, deşi prezintă interes pentru un proces industrial, nu sînt totuşi încă competitive cu alte transformări ale ciclohexanului în lactamă.

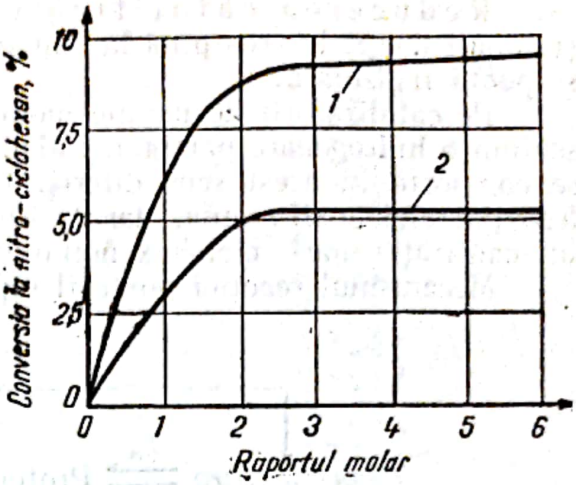


Fig. VII.98. Variaţia conversiei NO_2 la nitro-ciclohexan în funcţie de raportul molar ciclohexan: bioxid de azot la diferiţi timpi de staţionare:
1 — 1,0 min; *2* — 0,5 min.

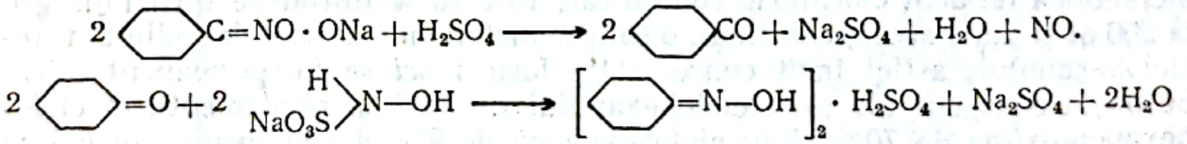
Reducerea nitro-ciclohexanului la ciclohexanon-oximă. Nitro-ciclohexanul obţinut printr-unul din procedeele de nitrare descrise se hidrogenează în ciclohexanon-oximă, care se transpune mai departe în caprolactamă în modul obişnuit.

Reducerea nitro-ciclohexanului în ciclohexanon-oximă poate fi efectuată cu hidrogen în prezenţa catalizatorilor de hidrogenare sau cu diferiţi agenţi de reducere.

Reducerea cu sulfat de hidroxilamină. Sărurile de sodiu ale nitroalcanilor primari şi secundari se scindează sub acţiunea unui acid în aldehide, respectiv cetone:

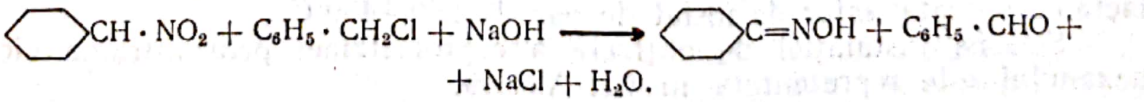
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}NO\cdot ONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}O + 2NaCl + H_2O + H_2O.$$

Dacă nitro-derivatul este nitro-ciclohexan şi agentul de reducere, sulfatul de hidroxilamină, se formează in situ oxima ω-caprolactamei, cu randament de 85—90%, raportat la nitro-ciclohexan [49]:



S-au folosit şi alţi agenţi de reducere, de exemplu, clorură de staniu în prezenţa de acid clorhidric, amalgam de sodiu, etoxid de sodiu, hidrogen sulfurat la *p*H 1—2; în ultimul caz se obţine un randament de 78,5% în oximă.

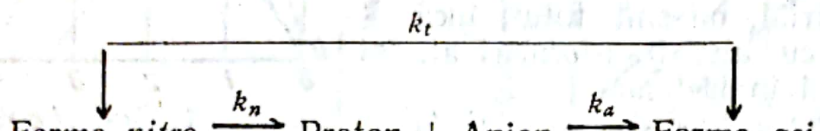
Alcoolii şi fenolii reduc, de asemenea, nitro-ciclohexanul la oximă, în medii acide sau neutre, oxidîndu-se. Acelaşi efect îl are clorura de benzil în medii alcaline sau de amine, în soluţii alcoolice sau de dioxan:



Reducerea catalitică cu hidrogen. Catalizatorii de nichel şi cobalt duc reducerea pînă la amină, fără ca oxima, ca produs intermediar, să poată fi izolată.

Pe catalizatorii de metale mobile şi în mediu acid se poate realiza în schimb o hidrogenare parţială. Paladiul şi platina, depuşi pe cărbune activ, se comportă în acest sens diferit. Hidrogenarea pe paladiu formează preferenţial ciclohexil-amina, dar la durate de staţionare mici se poate izola în cantităţi mari ciclohexanon-oxima.

Mecanismul reacţiei poate fi reprezentat prin următoarea schemă [50]:



$$k_{aparent} = \frac{[\text{Proton}]\,[\text{Anion}]}{[\text{Forma } aci + \text{Forma } nitro]}$$

k_n, k_a sînt constante de ionizare, efective;
K_t este constanta de tautomerie;
$k_{aparent}$ — constanta de ionizare, aparentă.

Forma *aci* se transpune fie în oximă, fie în forma *nitro*; randamentele în oximă vor depinde de raportul constantelor de viteză ale celor două reacţii şi de durata de staţionare. În condiţiile hidrogenării catalitice forma *aci* liberă are o viaţă de numai cîteva secunde. Din această cauză reacţia trebuie efectuată plecîndu-se de la o combinaţie stabilă a formei *aci*, respectiv sarea de sodiu, care să nu fie pusă în libertate decît în condiţiile reacţiei de hidrogenare.

Acidul nitrolic nu poate fi pus în libertate decît cu un acid minerал tare, constanta de echilibru avînd valoarea $1{,}1 \cdot 10^{-5}$.

Reacţia se efectuează într-un reactor de presiune, care conţine o soluţie metanolică de acid clorhidric concentrat, în care se introduce întîi hidrogen la 200 at şi după aceea, continuu, o soluţie metanolică de sare de sodiu a nitro-ciclohexanului, astfel încît concentraţia formei *aci* să fie permanent mică. Se obţin conversii ale nitro-ciclohexanului de 90% şi randamente în ciclohexanon-oximă de 70% şi în ciclohexanonă de 5%. Randamentul în oximă ar putea fi încă mărit într-un sistem continuu de reacţie, cu separarea oximei pe măsură ce se formează.

Sînt indicaţii că în industrie se aplică reducerea catalitică cu hidrogen, la 105—170°C, pe catalizatori de metale nobile sau CrO, Zn, Cu [1, 26, 30].

Este cunoscută şi o transformare directă a nitro-ciclohexanului la caprolactamă pe catalizator de fosfat de bor, la 250—450°C.

Schema instalaţiei de obţinere a caprolactamei prin nitrarea ciclohexanului este reprezentată în fig. VII.99.

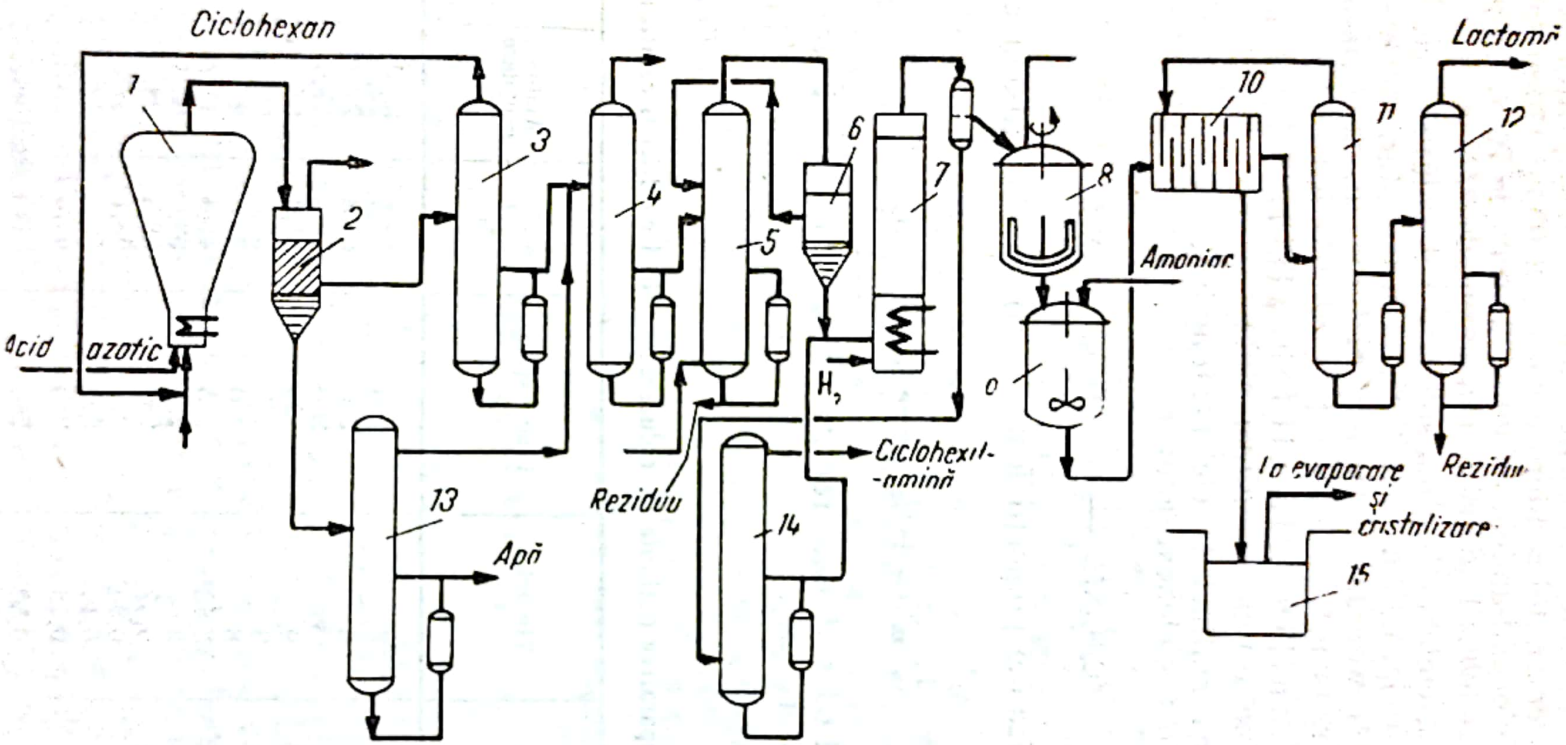


Fig. VII.99. Schema instalației de obținere a caprolactamei prin nitrarea ciclohexanului:

1 — reactor de nitrare; *2, 6* — separatoare; *3* — coloană pentru separarea ciclohexanului; *4* — coloană pentru separarea fracțiunii medii; *5* — coloană pentru separarea nitro-ciclohexanului; *7* — secția de reducere catalitică; *8* — reactor pentru transpoziție; *9* — reactor pentru neutralizare; *10* — filtru; *11* — coloană pentru distilarea benzenului; *12* — coloană de rectificare; *13* — coloană de distilare azeotropă; *14* — coloană pentru separarea oximei; *15* — rezervor pentru soluția de sulfat de amoniu.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul bazat pe oxidarea ciclohexil-aminei cu H_2O_2. Anilina obţinută prin reducerea nitrobenzenului se hidrogenează la 220°C şi 170 at în prezenţă de nichel pînă la ciclohexil-amină, cu un randament de 70%. Ca produs secundar se obţine diciclohexil-amină cu randament de 27%.

În faza a doua, ciclohexil-amina sub formă de soluţie apoasă 20—25% se oxidează cu apă oxigenată de 30—35%, la temperatura de 10—15°C, în prezenţă de 0,5—1% wolframat sau molibdat alcalin. Se formează ciclohexanon-oxima cu randament de 98% [26, 30, 51—53].

Reducerea anilinei la ciclohexil-amină. Reacţiile care au loc la reducerea catalitică a anilinei sînt:

— hidrogenarea anilinei la ciclohexil-amină;

— autoalchilarea ciclohexil-aminei;

$$2\,C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow (C_6H_{11})_2NH + NH_3$$

— hidrogenoliza (de proporţii foarte mici) a ciclohexil-aminei la ciclohexan şi amoniac:

$$C_6H_{11}NH_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + NH_3$$

În tabela VII.68 sînt date rezultatele obţinute la reducerea anilinei cu diferiţi catalizatori [54].

Tabela VII.68

Rezultatele comparative obţinute la reducerea anilinei cu diferiţi catalizatori

Catalizatorul	Timpul h	Temperatura °C	Amine primare %	Amine secundare %	Raportul amină primară / amină secundară
Ni pe kiselgur	6	200	57,5	22,5	2,56
	8	200	63,8	21,2	3,05
	8	200	60	27,6	2,16
	9	250	31,2	66	0,47
	9	250	32,5	66	0,49
Ni-Raney	8	200	51,5	27	1,91
	3,50	225	48,8	17,7	2,76
	8	250	33,6	60,4	0,55
	0,37	280	58,5	28,6	2,04
	0,30	275	53,1	37,6	1,42
Co-Raney	0,49	290	50,5	12	4,2
CoO	0,48	285	63,3	28,9	2,19
Co tehnic	0,50	280	Nu reacţionează		
CoO tehnic-CaO	0,20	280	68,9	9,2	7,5

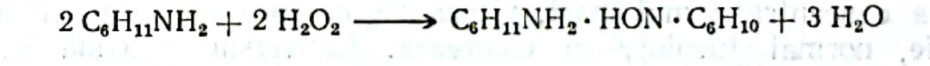
Există o diferenţă mică între proprietăţile nichelului pe kilselgur, Ni-Raney şi oxid de cobalt pur. Cobaltul-Raney şi oxidul tehnic de cobalt activat dau rezultate superioare.

Hidrogenarea anilinei efectuată cu nichel depus pe oxid de aluminiu, la 180—230°C, timp de 3—4 min, raport anilină: hidrogen 1 : 15, a arătat că reacţia este de ordinul 1. Raportul dintre ciclohexil-amină şi diciclohexil-amină nu se modifică nici în cazul conversiilor mai mici. Rezultă că reacţia de hidrogenare decurge mai lent decît cea de dimerizare, care atinge rapid o stare apropiată de echilibru. Constanta vitezei reacţiei de hidrogenare, la 200°C, este de 2,25 s^{-1}, pentru conversii cuprinse între 20 şi 96% [55].

Oxidarea ciclohexil-aminei la oximă. Prin hidroliza ciclohexil-aminei se elimină amoniac şi se separă un amestec de ciclohexanol-ciclohexanonă care se poate transforma în oximă, prin tratare cu hidroxilamină sau cu sărurile acesteia [56]. În ultimii ani s-au pus însă la punct procedee de oxidare directă, fără eliminarea azotului conţinut în molecula ciclohexil-aminei, la oximă.

Oxidarea ciclohexil-aminei efectuată cu acid Caro [57] duce concomitent cu formarea oximei şi la produse secundare şi nu a căpătat dezvoltare tehnică, deşi a fost mult cercetată. Folosirea altor peracizi organici [58] oxidează ciclohexil-amina cu precădere în nitrozo-ciclohexan, prin transpoziţia căruia se poate obţine oxima.

Rezultate, utilizabile în tehnică, s-au obţinut prin oxidarea ciclohexil-aminei cu apă oxigenată [53]. Reacţia exotermă se desfăşoară în mediu apos, numai pînă la o conversie limitată, ca urmare a separării unui produs de adiţie între oxima formată şi ciclohexil-amina nereacţionată:



$$2\,C_6H_{11}NH_2 + 2\,H_2O_2 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HON \cdot C_6H_{10} + 3\,H_2O$$

La diluţie mărită sau la temperatură înaltă, aductul se scindează în componente.

Dacă reacţia este condusă într-un amestec apă-metanol, oxidarea decurge cu conversie totală la oximă, fără separarea aductului şi cu formare numai de ciclohexanonă şi urme de nitril ca produse secundare.

Pentru efectuarea oxidării se amestecă soluţia apoasă de ciclohexil-amină şi catalizator cu 10% metanol şi i se adaugă soluţia apoasă de apă oxigenată sub agitare şi răcire. Concentraţia aminei în soluţie este de 20—25%; apa oxigenată se utilizează ca soluţie 35% greut. Randamentul maxim în oximă se obţine la o conversie de 50% a ciclohexil-aminei.

Catalizatorii sînt săruri peroxidice, formate in situ din apă oxigenată şi sărurile solubile ale acizilor wolframic, molibdenic şi uranic cu alcalii sau cu ciclohexil-amină. Cei mai activi catalizatori sînt wolframaţii, wolframatul de sodiu şi cel de ciclohexil-amină comportîndu-se în mod asemănător. Concentraţia optimă a catalizatorului este de 1—2% mol. faţă de ciclohexil-amină,

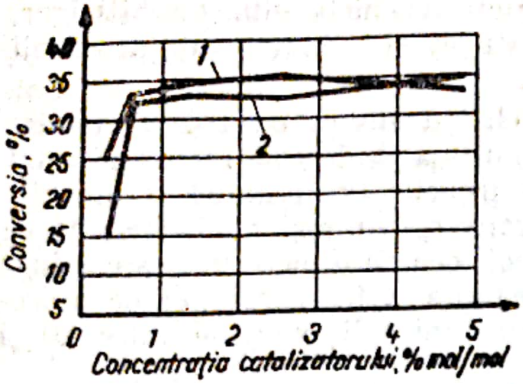


Fig. VII.100. Variaţia conversiei ciclohexil-aminei în funcţie de concentraţia catalizatorului la 15°C, 60 min, raport molar:amină apă oxigenată 1:0,8:
1 — wolframat de sodiu; *2* — wolframat de ciclohexil amină.

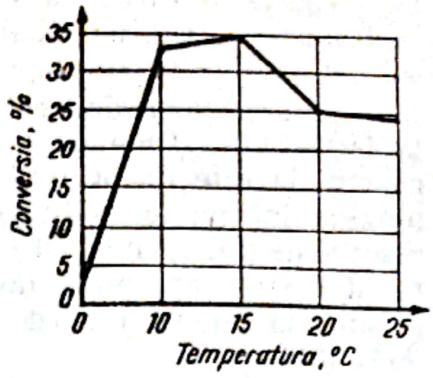


Fig. VII.101. Variaţia conversiei ciclohexil-aminei în funcţie de temperatură, timp de 60 min, raport molar amină:apă oxigenată 1:0,8.

concentraţii mai mari ducînd la formare de ciclohexanonă şi la descompunerea apei oxigenate (fig. VII. 100).

La folosirea wolframaţilor temperatura trebuie menţinută cît mai jos posibil, dar nu sub 10°C, oxidarea fiind mult frînată, şi din cauza acumulărilor de apă oxigenată fiind posibile desfăşurări violente. Peste 20°C, descompunerea apei oxigenate devine accentuată, astfel încît temperatura de 15°C apare optimă (fig. VII.101).

Apa oxigenată se introduce în funcţie de îndepărtarea căldurii de reacţie; în mediul de reacţie, concentraţia apei oxigenate este menţinută între 0,2 şi 0,5%. La concentraţii mai mari, viteza de oxidare creşte mult şi mediul de reacţie, normal incolor, se colorează. Conversia maximă a ciclohexil-aminei la oximă, 85,7%, se obţine la o cantitate de apă oxigenată de 2,4 mol/mol ciclohexil-amină, conversia la ciclohexanonă fiind în acest caz de 11,2 % (fig. VII.102). Raportul optim pentru un randament maxim este de 1,2 mol apă oxigenată la 1 mol ciclohexil-amină.

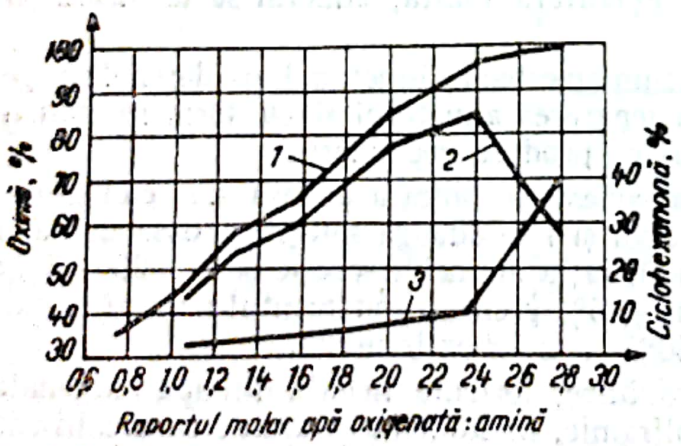


Fig. VII.102. Variaţia conversiei în funcţie de raportul molar apă oxigenată:amină la 15°C, 1,5 — 2 h:
— conversia la ciclohexil-amină; *2* — conversia la ciclohexanon-oximă; *3* — conversia la ciclohexanonă.

Ecuaţia constantei vitezei de reacţie de oxidare este [59]:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \text{ (catalizator wolframat de sodiu)}$$

în care: c şi c_0 sînt concentraţiile ciclohexil-aminei, în mol/l;
k este constanta vitezei de reacţie, în $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, avînd valoarea 0,042.

Transpunerea în tehnica industrială a acestei reacţii implică găsirea unui material de construcţie convenabil care să nu descompună prematur apa oxigenată. În tabela VII.69 se dau un număr de substanţe folosite pentru

Tabela VII.69

Conversia ciclohexil-aminei şi a apei oxigenate în funcţie de stabilizatorii folosiţi

Materialul de construcţie	Stabilizatorul, % greut. faţă de amină	Conversia aminei, %	Conversia apei oxigenate, %
Sticlă	fără	52	86,7
Email	fără	38	64,3
Oţel	fără	50	50,0
V_4A	fără	37	61,7
V_4A	0,5 $MgSO_4$: silicat de sodiu 1:2	52,9	88,2
V_4A	0,5 $MgSO_4$ + silicat de sodiu + $MgSO_4$	54,0	90,0
V_4A	1 Acid metastanic	35,2	58,7
V_4A	1 Uree	44,2	73,7
V_4A	1 Gelatină	53,4	89,0
V_4A	1 Trilon B	54,4	90,7

stabilizarea apei oxigenate în prezenţa materialelor uzuale folosite la construcţia reactoarelor (raport molar amină : apă oxigenată 1 : 1,2, 15°C, 2,5 h, raport molar amină : metanol 1 : 0,4, catalizator 2% mol. wolframat de sodiu/mol amină).

Reacţia se conduce discontinuu sau continuu, în reactoare cu agitare, legate în serie. După o acumulare de ciclohexanonă de 1% în sistem, nu se mai formează noi cantităţi.

O instalaţie experimentală este reprezentată în fig. VII. 103. Reactorul cu un volum de 75 l, are un diametru de 0,5 m şi este construit din oţel inoxidabil tip V4A. În manta circulă solă. Amestecarea optimă se obţine folosind un agitator cu palete, tip Blanché, la o turaţie de 90—100 rot/min, produ-

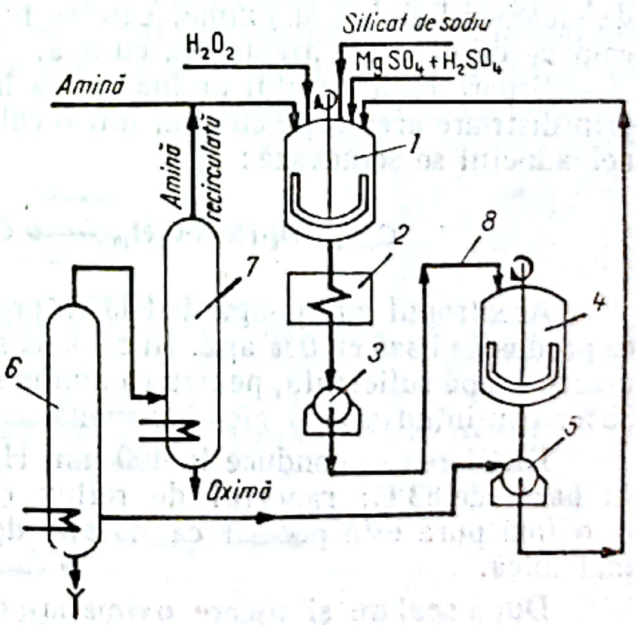


Fig. VII.103. Schema instalaţiei de oxidare a ciclohexil-aminei la oximă:

1 — reactor de oxidare; *2* — răcitor; *3* — centrifugă pentru separarea aductului amină-oximă; *4* — vas pentru separarea apei prin îngheţare; *5* — centrifugă pentru separarea gheţei; *6* — coloană de distilare pentru recuperarea aminei; *7* — coloană pentru scindarea aductului la oximă; *8* — soluţie de catalizator.

cîndu-se o circulaţie de sus în jos. Se evită turaţii mai mari, deoarece se formează spumă şi se descompune apa oxigenată. Componentele reacţiei se introduc separat, sub nivelul lichidului din reactor, în zona de agitare maximă; pentru introducerea apei oxigenate se folosesc mai multe capilare legate în paralel.

Efectul termic al reacţiei provine din căldura de reacţie propriu-zisă şi din căldura de cristalizare ale aductului amină-oximă. Pentru ca să se asigure o desfăşurare uniformă a reacţiei, mediul se saturează de la început cu produsul de adiţie amină-oximă; în acest fel, pe lîngă o însămînţare a mediului se obţine şi o precipitare regulată a cristalelor.

S-a găsit că este preferabil să se lucreze în două reactoare în serie. În primul reactor se introduce în decurs de 2,8 h soluţia de amină şi catalizator, întreaga cantitate de catalizator şi 2/3 din cantitatea de apă oxigenată necesară, restul cantităţii fiind adăugată în cel de al doilea reactor. La terminarea reacţiei se lasă amestecul rezultat încă o perioadă de postreacţie de 0,5 h la 17°C, după care se răceşte la —2°C şi soluţia de catalizator se separă de cristalele aductului amină-oximă.

Cristalele obţinute la —2°C se centrifughează la această temperatură într-o centrifugă răcită cu solă, se spală cu apă de 0°C, 15% din volum, şi se distilă. Filtratul conţine pe lîngă apele de spălare şi soluţia de catalizator.

Recuperarea catalizatorului se realizează prin răcirea soluţiei apoase sub agitare, la —6°C; cristalele de gheaţă se centrifughează şi rezultă soluţia de catalizator, activă şi utilizabilă. Gheaţa separată mai conţine cantităţi mici de ciclohexil-amină şi oximă, care se recuperează ca produs de vîrf al unei coloane de distilare azeotropă, cu apă.

Separarea aductului amină-oximă în componente are loc, de asemenea, prin distilare azeotropă cu apă, într-o coloană cu inele; la temperatura coloanei aductul se scindează:

$$C_6H_{11}NH_2 \cdot HON \cdot C_6H_{10} \longrightarrow C_6H_{10} \cdot NOH + C_2H_{11}NH_2$$

Azeotropul amină-apă distilă ca produs de vîrf, iar oxima se evacuează ca produs de bază cu 5% apă. În coloană se introduc cristalele de amină-oximă umede şi apă suficientă, pentru ca amina să distile sub formă de soluţie apoasă 35%, conţinînd şi 1% ciclohexanonă.

Distilarea se conduce la 400 mm Hg; temperatura în vîrf este de 77°C, în bază de 83°C; raportul de reflux este de 3 : 1. Pentru ca să rezulte o oximă pură este necesar ca durata de staţionare în coloană să fie cît mai mică.

După spălare şi uscare oxima are o temperatură de topire de 88°C.

La o conversie de 50% a ciclohexil-aminei la aductul amină-oximă se obţine un randament în oximă de 98—99% faţă de amină şi 91% faţă de apa oxigenată. Consumul de catalizator este 3,3% WO_3, recuperabil.

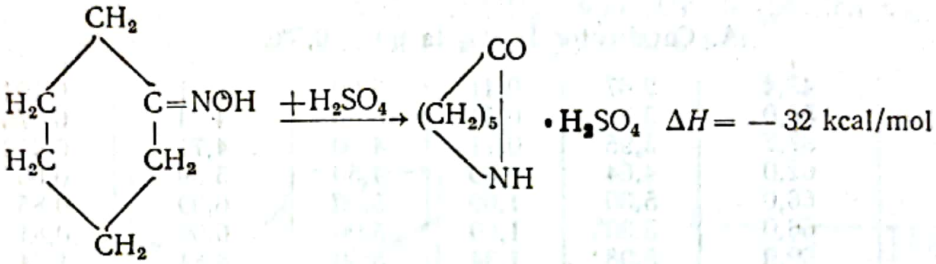
Catalizatorul se foloseşte sub formă de soluţie: 3 vol : 1 vol. ciclohexil-amină. Raportul molar apă oxigenată : amină este de 1,2 : 1. Stabiliza-

torul calculat faţă de amină este de 0,5% greut. $MgSO_4$ + 2 val silicat de sodiu + 1 val acid sulfuric. Pentru formarea regulată a aductului amină-oximă se adaugă 0,4 vol. metanol la 1 vol. ciclohexil-amină.

Rentabilitatea acestui procedeu este condiţionată de obţinerea economică a apei oxigenate. Preţul anilinei este şi el ridicat, iar lucrul la temperaturi joase cu catalizatori de wolfram prezintă dificultăţi.

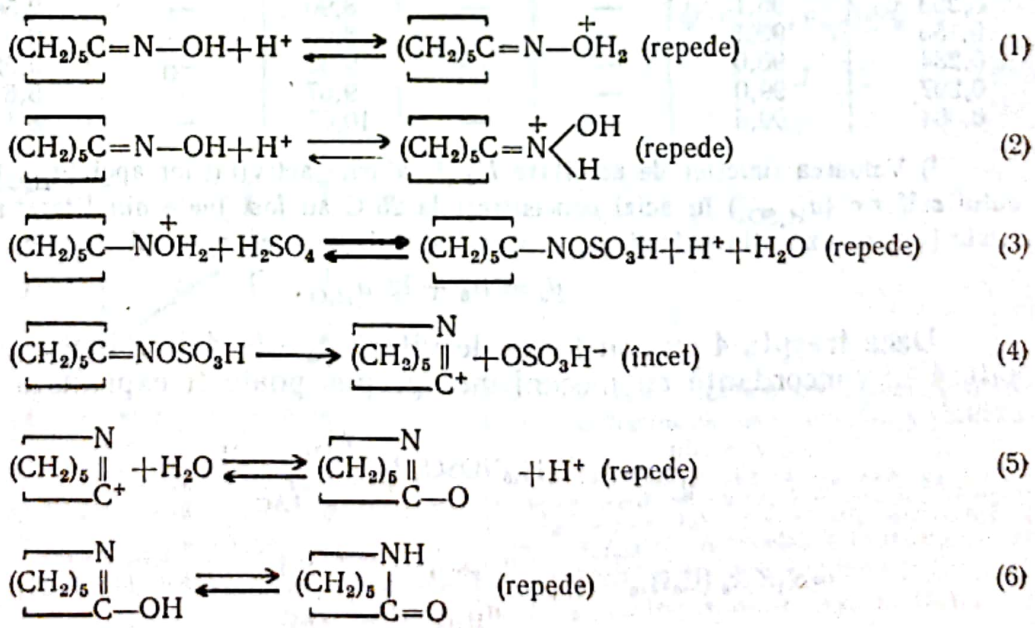
Se menţionează că pe baza acestui procedeu funcţionează o instalaţie pilot cu o capacitate de 50 t/an [26].

Transpoziţia ciclohexanon-oximei în lactamă. Transformarea ciclohexanon-oximei în caprolactamă prin transpoziţie Beckmann se efectuează la sub 140°C, în prezenţa acidului sulfuric sau a oleumului drept catalizator acid; efectul catalizatorului creşte cu concentraţia. Reacţia este violentă [2, 26]:



Studiile cinetice pentru transpoziţia Beckmann sînt dificile deoarece reacţia este exotermă şi rapidă; sfîrşitul reacţiei poate fi urmărit mai uşor, oxima fiind diluată cu produsele de reacţie şi temperatura putînd fi mai uşor menţinută, datorită unei cantităţi mai mici de căldură, degajată din reacţie.

Unul dintre mecanismele propuse pentru transpoziţia Beckmann [60] cuprinde următoarele trepte:



Atît în medii relativ diluate, cît şi în medii concentrate, reacţia este de ordinul 1 faţă de ciclohexanon-oximă.

În tabela VII.70 sînt date constantele de viteză în funcţie de concentraţiile oximei şi acidului sulfuric, pentru două temperaturi. Constanta vitezei de reacţie, de ordinul 1, a fost calculată cu ajutorul ecuaţiilor uzuale [60].

Tabela VII.70

Constantele de viteză ale transpoziţiei Beckmann pentru ciclohexanon-oximă[1])

Concentraţia iniţială a oximei %	Concentraţia acidului %	lg a H_2SO_4	lg a H_2O	Funcţiile de aciditate $-H_0$	Funcţiile de aciditate $-y_0$	$k \cdot 10^4$, l/s
A. Catalizator H_2SO_4 la 90 ± 0,5°C						
0,261	48,4	2,67	0,41	3,00	3,41	0,194 ± 0,003
0,285	53,0	3,28	0,54	3,50	4,04	0,276 ± 0,003
0,248	57,7	3,95	0,71	4,00	4,71	0,413 ± 0,004
0,299	62,0	4,64	0,89	4,50	5,39	0,60 ± 0,01
0,292	66,0	5,30	1,09	5,00	6,09	0,85 ± 0,01
0,285	66,0	5,30	1,09	5,00	6,09	0,84 ± 0,01
0,263	69,9	5,98	1,34	5,50	6,84	1,34 ± 0,02
0,307	74,5	6,70	1,70	6,10	7,80	2,25 ± 0,02
0,284	79,1	7,39	2,16	6,70	8,86	4,27 ± 0,03
0,243	79,1	7,39	2,16	6,70	8,86	4,31 ± 0,04
B. Catalizator H_2SO_4 la 60 ± 0,5°C						
0,311	89,4	8,71	3,54	8,10	11,64	1,02 ± 0,01
0,346	93,2	9,08	4,11	8,52	12,63	1,55 ± 0,02
0,305	96,1	—	—	8,90	—	2,51 ± 0,03
0,208	96,1	—	—	8,90	—	2,50 ± 0,02
0,153	96,1	—	—	8,90	—	2,53 ± 0,04
0,284	98,0	—	—	9,30	—	3,92 ± 0,04
0,297	99,0	—	—	9,67	—	5,6 ± 0,1
0,304	99,6	—	—	10,05	—	8,1 ± 0,1

[1]) Valoarea funcţiei de aciditate H_0 şi valorile activităţilor apei (a_{H_2O}) şi ale acidului sulfuric ($a_{H_2SO_4}$) în acizi concentraţi la 25°C au fost luate din literatura de specialitate [60] cu excepţia valorii y_0, care a fost calculată cu ajutorul ecuaţiei:

$$y_0 = H_0 + \lg a_{H_2O}.$$

Dacă treapta 4 cu constanta de viteză k_4 este determinată, o ecuaţie de viteză în concordanţă cu mecanismul propus poate fi exprimată astfel:

$$\frac{dn}{dt} = k_4 [C_6H_{10}NOSO_3H] \frac{f_{RNOSO_3H}}{f_{AC}} =$$

$$= K_1 K_3 k_4 [C_6H_{10}NOH] \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{f_{RNOH}}{f_{AC}} = k [C_6H_{10}NOH]$$

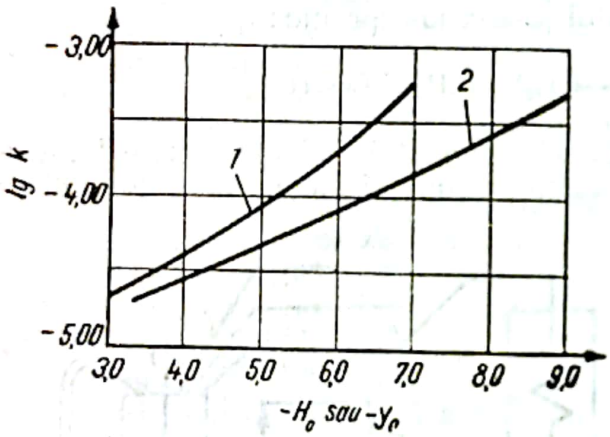
Aici K_1 şi K_3 sînt constantele de echilibru ale ecuaţiei (1) şi (3), f_{RNOH}, f_{RNOSO_3H} şi f_{AC} coeficienţii de activitate ai oximei, acidului oxim-*o*-sulfonic şi ai complexului activat (R reprezintă C_6H_{10}).

Din relaţia dintre constanta de viteză şi funcţia de aciditate (H_0 sau y_0):

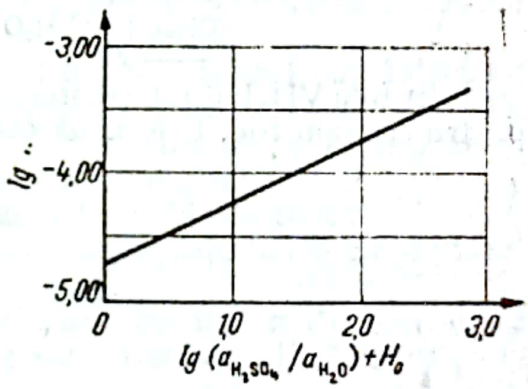
$$\lg k = -H_0 + \text{const.},$$

pentru forma sa deshidratată, ar trebui să se obţină o dreaptă în coordonate carteziene, lucru ce nu s-a constatat în experienţele de transpoziţie după cum rezultă din fig. VII. 104.

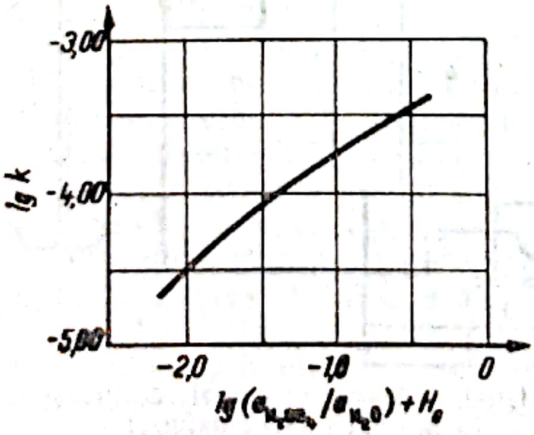
Relaţia poate fi totuşi folosită în intervalul de concentraţii ale acidului sulfuric sub 65% aşa cum se vede din fig. VII.104, *b* (pentru a_{AC} la 25°C panta 0,48) şi fig. VII. 104, *c* (pentru $a_{H_2SO_4}$ panta 0,92).



a



b



c

Fig. VII.104. Cinetica transpoziţiei Beckmann la formarea lactamei din ciclohexanon-oximă:

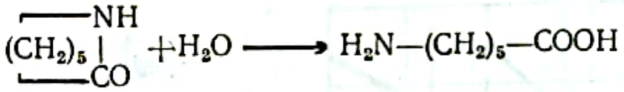
a — relaţia dintre lg*k* şi H_0 sau y_0 cu catalizator acid sulfuric: *1* — lg*k* = *f* ($-y_0$); *2* — lg*k* = *f* ($-H_0$); *b* — relaţia dintre lg*k* şi lg (a_{AC}/a_{H_2O}) + H_0 pentru valorile a_{AC} la 25°C; *c*-relaţia dintre lg*k* şi lg (a_{AC})a_{H_2O}) + + H_0, pentru valorile a_{AC} la 100°C.

Dreapta tinde a se curba în partea de jos, cu creşterea concentraţiei acidului. Deviaţia poate fi determinată de creşterea contribuţiei termenului $C_6H_{10}NOSO_3H$, care în final devine mult mai mare decît alţi termeni.

În condiţii iniţiale de reacţie, cînd concentraţia în oleum este mare, reacţia este de asemenea de ordinul 1, constanta vitezei de reacţie la 30°C avînd valoarea $1{,}15 \cdot 10^{-4}$—$9{,}2 \cdot 10^{-4}$, depinzînd de concentraţia SO_3 în oleum (fig. VII.105) [61].

S-a urmărit efectul concentraţiei trioxidului de sulf în oleum asupra vitezei de reacţie. Schimbări ale conţinutului de trioxid de sulf în H_2SO_4 100% influenţează viteza de reacţie în mod substanţial. Efectul minim a fost observat la schimbări ale concentraţiei trioxidului de sulf şi între 5 şi 10% oleum. În acest domeniu, o variaţie a umidităţii în oximă, care nu produce în oleum o scădere de concentraţie mai mică de 5%, nu are ca efect o reducere sensibilă a vitezei de reacţie.

Transpoziţia Beckmann a soluţiei de oximă, cu un conţinut în apă de 4%, se execută cu oleum cu un conţinut de 20—24% SO_3, care trebuie să transforme integral apa în acid sulfuric, creînd un mediu anhidru. Se evită astfel reacţia secundară de formare a acidului ω-amino-capronic:



$$(CH_2)_5 \begin{matrix} NH \\ | \\ CO \end{matrix} + H_2O \longrightarrow H_2N-(CH_2)_5-COOH$$

În fig. VII.106 este reprezentată schema instalaţiei industriale folosite pentru transpoziţie. Cele două componente, oxima şi oleumul, se dozează în

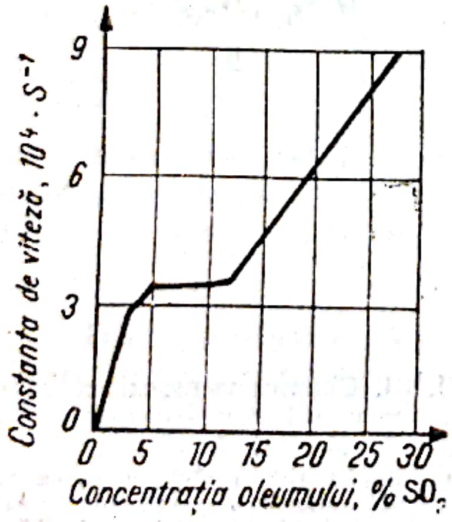


Fig. VII.105. Variaţia constantei vitezei de reacţie în funcţie de concentraţia în SO_3 a oleumului.

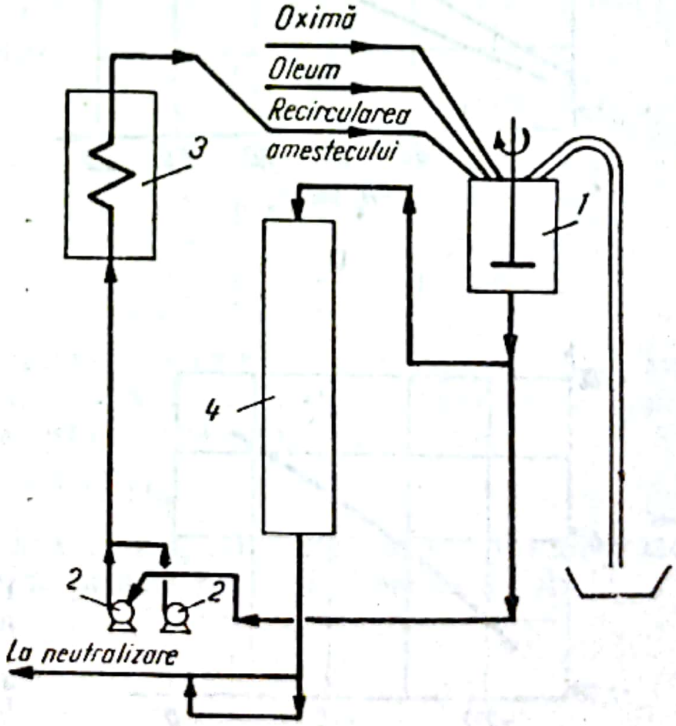


Fig. VII.106. Schema instalaţiei de transpoziţie a ciclohexanon-oximei:
1 — reactor; *2* — pompe; *3* — răcitor; *4* — vas pentru postreacţie.

reactor, reacţia decurgînd la 90—100°C, temperatura trebuind să fie menţinută riguros constantă. Durata de staţionare în reactor este de circa 1 h; uneori se utilizează un vas de postreacţie.

Instalaţia de transpoziţie trebuie prevăzută cu dispozitivele de siguranţă necesare unei desfăşurări violente a reacţiei, în cazul unei depăşiri accidentale a temperaturii prescrise.

Soluţia de sulfat de caprolactamă se răceşte brusc sub 50°C, apoi acidul sulfuric se neutralizează cu soluţie 13% de NH_3, răcind continuu:

$$2C_6H_{11}ONH+1/2H_2SO_4+2NH_4OH=2C_6H_{11}ONH+(NH_4)_2SO_4+2H_2O \quad \Delta H=-29 \text{ kcal}$$

Se lucrează la 40°C pentru a împiedica hidroliza la acid amino-capronic şi cu soluţii diluate de amoniac pentru ca să nu cristalizeze sulfatul de amoniu. Amestecul neutralizat, menţinut sub agitare pentru ca să nu se separe în faze, este trecut la extracţie.

Recent s-a brevetat neutralizarea amestecului de la transpoziţia Beckmann cu amoniac gazos, astfel încît să se separe sulfatul de amoniu solid şi o fază lichidă conţinînd amoniac şi caprolactamă [62, 63].

După un alt brevet, neutralizarea se efectuează cu sulfit sau bisulfit de amoniu. Se degajă bioxidul de sulf, care se foloseşte la prepararea sulfatului de hidroxilamină [64].

Caprolactamă din toluen. Procedeul, unul dintre cele mai noi, înlocuind benzenul deficitar cu toluen excedentar, cuprinde patru faze [2, 21, 65]:

— obţinerea acidului nitrozil-sulfuric sau a altui agent de nitrozare;
— obţinerea acidului benzoic prin oxidarea toluenului;
— hidrogenarea acidului benzoic la acid hexahidrobenzoic;
— conversia acidului hexahidrobenzoic în caprolactamă cu ajutorul agentului de nitrozare.

Acidul nitrozil-sulfuric, agentul de nitrozare cel mai mult utilizat, se obţine prin adiţia exotermă a bioxidului de sulf la acid azotic fumans [65]:

$$SO_2+HNO_3 \longrightarrow NOSO_4H$$

sau prin absorbţia N_2O_3 în oleum 22%, cînd se obţine o soluţie 43% $NOSO_4H$ în acid sulfuric [66].

Obţinerea acidului benzoic. Toluenul este transformat în acid benzoic, prin oxidare catalitică cu aer în fază de vapori sau în fază lichidă, în prezenţă de promotori (săruri de mangan cu brom sau săruri de cobalt cu cetone) [26, 30, 67].

Metoda cea mai des aplicată este oxidarea cu catalizator de cobalt solubil. Se obţine un acid pur, cu randament de 95%. Prezintă însă dezavantajele unei productivităţi reduse a aparaturii şi necesităţii recuperării catalizatorului dizolvat în amestecul de reacţie.

Pentru înlăturarea acestei dificultăţi s-au introdus catalizatori insolubili în toluen şi în produsele de oxidare. Procedeul cu catalizator insolubil este mult mai productiv pe unitatea de volum de reactor decît procedeul precedent şi acidul benzoic este mai pur. Catalizatorul insolubil se recuperează prin decantare sau filtrare, fără a-şi pierde activitatea.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul benzoic se purifică prin distilare sau recristalizare din apă.

O variantă care dă randamente mari se bazează pe utilizarea catalizatorilor metalici solubili cu compuşi de brom drept promotori [67].

Hidrogenarea acidului benzoic. Acidul benzoic se hidrogenează uşor în acid hexahidrobenzoic în prezenţa catalizatorilor de nichel, cobalt sau metale mobile, aceştia din urmă, fiind mai eficace [68, 69]. Hidrogenarea acidului benzoic în soluţie de metanol, în prezenţă de paladiu sau de negru de platină, are loc cu randament cantitativ.

Hidrogenarea acidului benzoic a fost studiată în mediu de acid acetic între 10 şi 70°C pe catalizator de platină pe cărbune pentru o presiune a hidrogenului pînă la 2 at.

Viteza reacţiei nu este influenţată de agitare, fenomenele de difuziune avînd probabil o contribuţie limitată la viteza procesului.

Concentraţia acidului benzoic nu influenţează asupra vitezei iniţiale. La 73°C în prezenţă de 2 g catalizator, 100 cm³ acid acetic, 1,8 kg hidrogen s-au obţinut următoarele rezultate [70]:

Cantitatea de acid benzoic, g	Viteza de absorbţie a hidrogenului 10^{-5} mol/s
—	—
5	4,3
25	4,3
40	4,2

Acidul acetic nu modifică viteza, după cum a rezultat din experienţe în care s-a lucrat cu cantităţi variabile de acid acetic.

În fig. VII.107 este reprezentată variaţia presiunii de hidrogen în funcţie de timp. Aceasta este determinată ca diferenţă între presiunea totală şi presiunea de vapori a fazei lichide. Reacţia este de ordinul 1, după cum rezultă din reprezentarea în coordonatele lg P şi t.

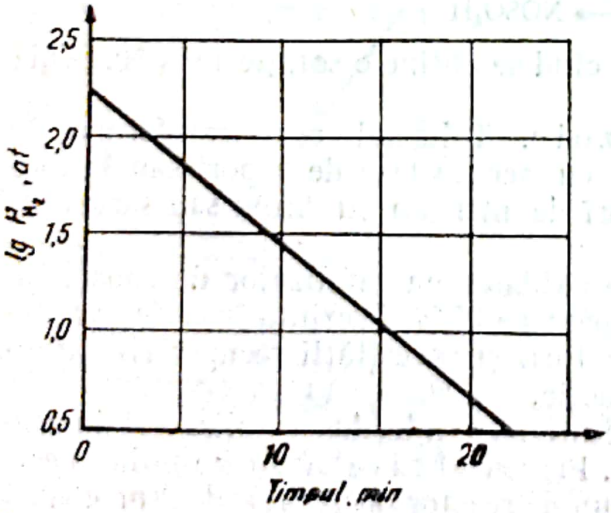


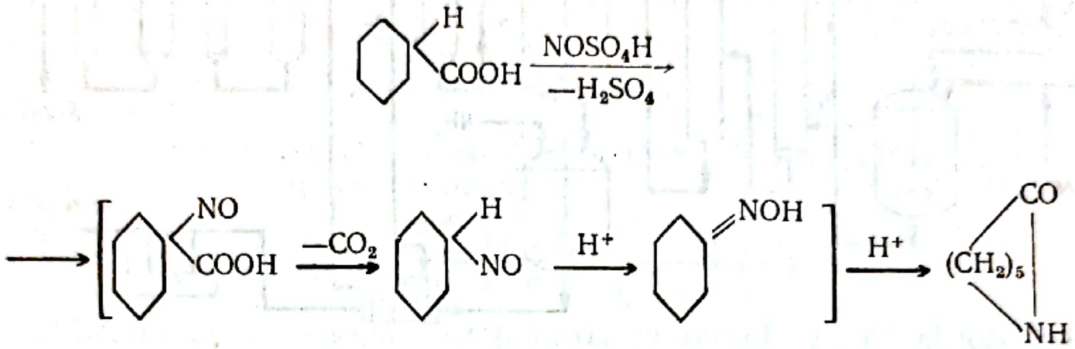
Fig. VII.107. Variaţia presiunii de hidrogen în funcţie de timp.

Influenţa temperaturii şi energia de activare au fost determinate urmărind variaţia presiunii de hidrogen la diferite temperaturi. Valoarea medie a energiei de activare este 8 kcal/mol.

Obţinerea caprolactamei din acid hexahidrobenzoic. Acidul hexahidrobenzoic trece direct la faza următoare, fără purificare. Se lucrează cu o soluţie care se obţine prin dizolvarea acidului hexahidrobenzoic topit în oleum 40% la 40°C. Această soluţie, împreună cu soluţia de acid nitrozil-sulfuric în

introduce continuu în vasul de reacţie de oţel, menţinut la temperatura de 95—100°C prin răcire.

Se lucrează la presiune obişnuită. Raportul molar dintre acidul hexahidrobenzoic şi acidul nitrozil-sulfuric se ia 2 : 1. Conversia acidului în caprolactamă este practic instantanee [66, 71]. Ea constă, probabil, dintr-o succesiune de reacţii, care cuprind nitrozarea acidului organic, urmată de carboxilarea lui, izomerizarea nitrozo-derivatului format în oximă şi transpoziţia Beckmann a acesteia în lactamă [72]:



În mod continuu o cotă parte din amestecul de reacţie se evacuează folosind presiunea bioxidului de carbon format în reacţie, se hidrolizează cu gheaţă şi se extrage cu ciclohexan pentru recuperarea acidului hexahidrobenzoic nereacţionat; acesta se readuce în proces, după extracţie din ciclohexan cu oleum.

Caprolactama se izolează prin neutralizarea soluţiei apoase cu amoniac pînă la *p*H 7—7,5 şi extracţie în contracurent cu clorură de metilen. Se obţine un produs cu o puritate de 95—98% şi cu un randament de 87%.

Schema instalaţiei de obţinere a caprolactamei este reprezentată în fig. VII.108 [30].

După alte date [2] se lucrează la temperatura de 55—65°C, iar reactanţii se iau astfel, încît cantitatea totală de acid sulfuric, inclusiv cea pentru prepararea acidului nitrozil-sulfuric, să fie de 2,5 mol/mol acid organic. Operaţia se continuă pînă încetează degajarea de bioxid de carbon format prin decarboxilarea acidului hexahidrobenzoic.

Se obţin randamente mari în caprolactamă la nitrozarea acidului hexahidrobenzoic, dacă agentului de nitrozare i se adaugă un agent de oxidare, ca de exemplu oxigen, aer sau acid azotic [73].

Se poate produce simultan caprolactama şi acidul tereftalic, dacă se utilizează cetona ciclohexil-*p*-toluică, care se obţine prin reacţia acidului hexahidrobenzoic cu toluen în prezenţă de clorură de aluminiu [67]. Această cetonă, tratată cu acid nitrozil-sulfuric, dă caprolactamă şi acid toluic, care poate fi uşor oxidat la acid tereftalic.

În locul acidului nitrozil-sulfuric se pot folosi şi alţi agenţi de nitrozare (NOCl, NO);

Obţinerea caprolactamei din toluen prezintă o serie de avantaje faţă de alte procedee şi anume: materie primă ieftină; mai puţine faze decît la

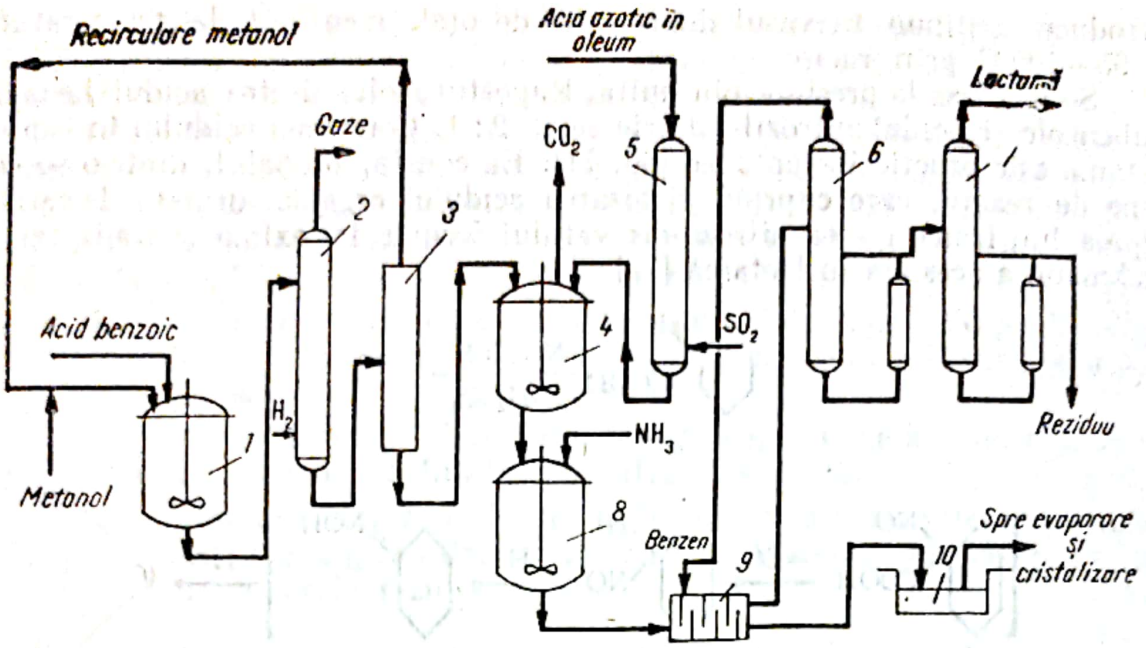


Fig. VII.108. Schema instalaţiei de obţinere a caprolactamei prin hidrogenarea acidului benzoic:

1,4 — reactoare; *2* — coloană pentru hidrogenarea acidului benzoic; *3* — coloană pentru separarea metanolului; *5* — coloană pentru obţinerea sulfatului acid de nitrozil; *6* — coloană pentru separarea benzenului; *7* — coloană de rectificare; *8* — vas de neutralizare; *9* — filtru; *10* — rezervor pentru soluţie de sulfat de amoniu.

procedeul din fenol; costul de exploatare reprezintă numai o treime din cel de la procedeul din fenol. În proces se formează o cantitate de sulfat de amoniu (4,5 t/t caprolactamă), ceea ce influenţează apreciabil aspectul economic al fabricaţiei. Procedeul se aplică industrial [21].

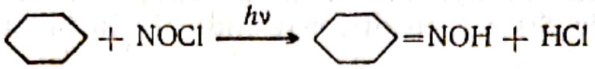
Într-un procedeu asemănător [74], un amestec de acid hexahidrobenzoic şi bioxid de sulf anhidru la 75 at şi —20°C se introduc într-o suspensie de SO_3, $NOHSO_4$ şi SO_2 la temperatura sub —30°C şi se încălzeşte uşor pînă la începerea reacţiei, care este puternic exotermă. Temperatura se menţine la început sub 48°C apoi se ridică la 70°C. La sfîrşitul reacţiei, lichidul omogen se răceşte, se adaugă gheaţă, apoi amoniac pînă se ajunge la *p*H 9, după care caprolactama se extrage cu cloroform şi se separă prin distilare. Se obţine un randament de 64,4%.

Reacţia acidului hexahidrobenzoic poate avea loc şi cu $NOHSO_4$ solid. Caprolactama se separă prin antrenare cu vapori de apă [75].

Nitrozarea fotochimică a ciclohexanului [33, 35, 41, 56—62]. Acest procedeu se bazează pe o lucrare veche a lui Lynn [76], care a descoperit posibilitatea nitrozării hidrocarburilor cu clorură de nitrozil, sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete.

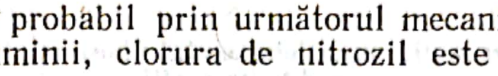
Reacţia de nitrozare-oximare a ciclohexanului poate fi realizată în mai multe variante [77, 78].

Din ciclohexan şi clorură de nitrozil. Dacă se expune ciclohexanul şi clorura de nitrozil la lumina solară se obţine, concomitent cu degajările de acid clorhidric, o soluţie colorată intens în albastru, care conţine ciclohexanon-oximă sub formă de clorhidrat:

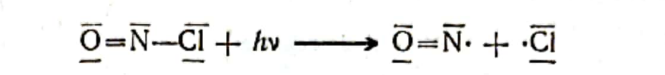


Reacţia decurge probabil prin următorul mecanism.

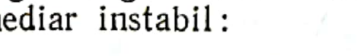
Sub acţiunea luminii, clorura de nitrozil este un furnizor de atomi de clor:



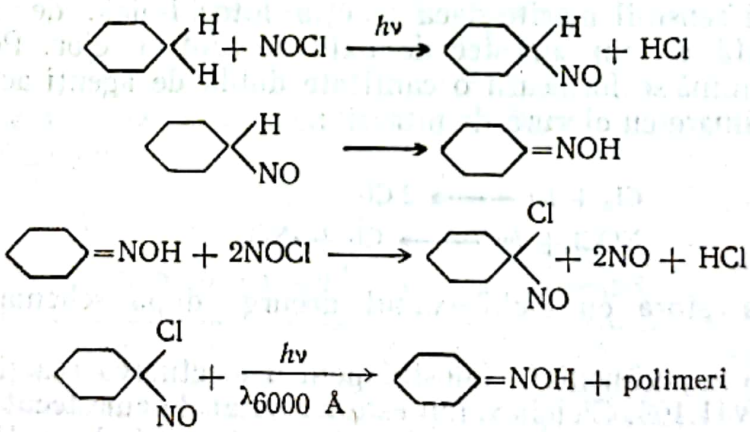
Atomii de clor extrag hidrogenul din molecula hidrocarburii, cu formarea unui cation intermediar instabil:



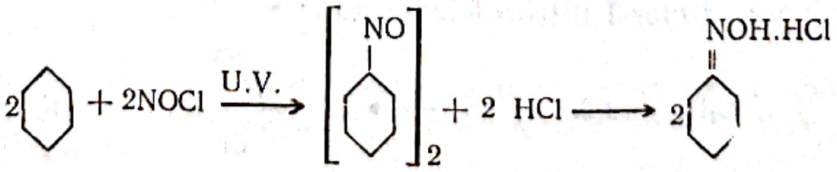
Radicalul de hidrocarbură reacţionează cu oxidul de azot, el însuşi fiind un radical în starea $2\pi_1/_2$, respectiv $2\pi_2/_3$, formînd nitrozo-cicloalcanul:



care se transformă imediat în oximă şi care în parte reacţionează în continuare cu clorura de nitrozil formînd un *gem*-clor-nitrozo-ciclohexan; acesta sub acţiunea luminii se descompune, de asemenea, în oximă, formîndu-se şi polimeri. Ansamblul reacţiilor este:



S-a constatat că de fapt reacţia ciclohexanului cu clorură de nitrozil decurge prin intermediul unui dimer:



Dimerul a putut fi identificat prin efectuarea reacţiei într-o soluţie de ciclohexan-benzen, barbotată cu clorură de nitrozil diluată cu azot uscat; sub acţiunea luminii, s-a obţinut nitro-ciclohexan dimer cu randamente de 30—50% şi cantităţi mici de ciclohexanon-oximă. La debite mici de gaz se obţine cu precădere sarea oximei. Viteza de izomerizare a nitrozo-dimerului la ciclohexanon-oximă, în diferite medii, este indicată în tabela VII.71. Din ta-

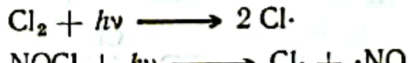
Tabela VII.71

Viteza de izomerizare a nitrozo-ciclohexanului dimer la ciclohexanon-oximă în diferite medii

Temperatura °C	Mediul de reacţie	10^3 *k*, min
50,2	Ciclohexan	foarte mică
69,7	Ciclohexan	foarte mică
80,0	Ciclohexan	foarte mică
89,8	Ciclohexan-acid acetic	4,80
23,5	Ciclohexan-acid clorhidric	0,640
23,0	Ciclohexan-ciclohexil-amină	1,24
38,8	Ciclohexan-ciclohexil-amină	10,5
24,6	Ciclohexan-piridină	0,232
59,5	Ciclohexan-piridină	9,25

belă rezultă că nitrozo-dimerul nu izomerizează în soluţii de ciclohexan peste concentraţii cuprinse între 0,2 şi 1 g/100 cm³, chiar la temperaturi de peste 80°C. Cel mai bun catalizator de izomerizare la oximă este ciclohexil-amina.

Din ciclohexan, oxizi de azot şi clor. Randamentele în oximă pot fi sensibil mărite dacă reacţia fotochimică. de nitrozare-oximare se execută cu un amestec de oxid de azot şi clor. Pentru aceeaşi cantitate de lumină se formează o cantitate dublă de agenţi activi (Cl·) faţă de nitrozare-oximare cu clorură de nitrozil:



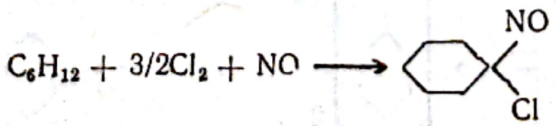
$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl\cdot$$

$$NOCl + h\nu \longrightarrow Cl\cdot + \cdot NO$$

Reacţia acestora cu ciclohexanul decurge după schema expusă mai înainte.

Aparatura experimentală folosită pentru efectuarea reacţiei este reprezentată în fig. VII.109. Ciclohexanul este barbotat de amestecul de NO şi CL_2 (2,5 : 1 în vol.), în absenţa oxigenului şi a umidităţii, la + 15°C, reactorul fiind iluminat de o lampă cu mercur.

După neutralizare cu NaOH 2 n şi prelucrarea soluţiei se obţine după o oră de iluminare, 1-clor-1-nitrozo-ciclohexan:



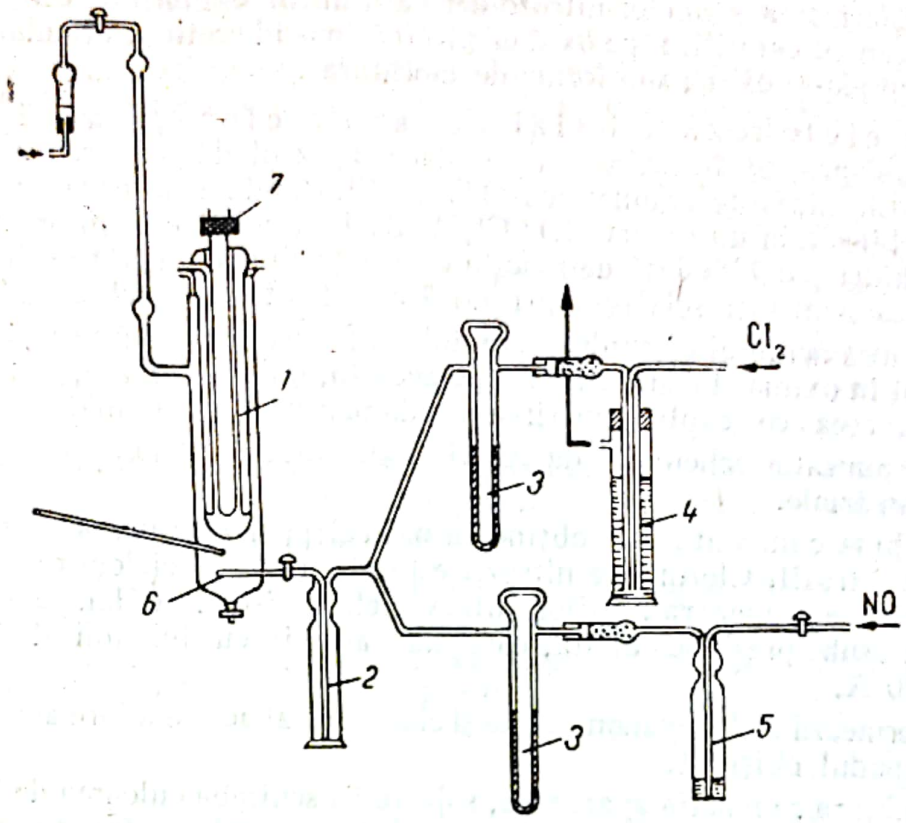


Fig. VII.109. Schema instalaţiei de nitrozare fotochimică:
1 — reactor; *2* — vas de siguranţă; *3* — debitmetre; *4* — vas pentru egalizarea presiunii; *5* — vas de spălare; *6* — placă poroasă; *7* — lampă de iradiere imersată.

cu un randament de 60—70%, calculat faţă de clor. În tabela VII.72 se dau condiţiile de lucru.

Tabela VII.72

Nitrozarea fotochimică a ciclohexanului

Raportul Cl_2: NO	Debitul l/h	Durata reacţiei h	Randamentul %
0,5 : 1	0,70 Cl_2 1,40 NO	4-5	20
0,5 : 2,5	0,17 Cl_2 0,40 NO	2	>60

În amestecul de reacţie, prezenţa oximei uu poate fi identificată; ca produse secundare se formează derivaţi monohalogenaţi şi cantităţi mici de cetone şi nitraţi.

Transformarea *gem*-clor-nitrozo-derivatului în oximă poate fi realizată prin hidrogenare catalitică pe oxid de platină în acid acetic, cu randamente de 86%, obţinîndu-se oxima sub formă de clorhidrat.

Din ciclohexan, oxizi de azot, clor şi acid clorhidric. Randamentul în oximă creşte dacă agentul de oxidare-nitrozare în reacţia fotochimică este un amestec NO,Cl_2, HCl. Randamentul maxim în oximă care se stabileşte la un raport $NO : Cl_2$ de 3 : 1 în vol. creşte în prezenţa acidului clorhidric cu 42% faţă de reacţia efectuată numai cu $NO + Cl_2$, în care se formează cantităţi relativ mari de 1-clor-1-nitrozo-ciclohexan.

Acţiunea acidului clorhidric este dublă; favorizează transpoziţia nitrozo-derivatului în oximă şi o stabilizează pe aceasta, o dată formată, sub formă de clorhidrat, ceea ce explică mărirea randamentului în oximă.

Corespunzător schemelor de reacţie existente, se cunosc mai multe variante industriale.

Mai bine cunoscută este obţinerea oximei prin efectuarea nitrozării cu clorură de nitrozil. Clorura de nitrozil este absorbită în ciclohexan şi soluţia se supune la acţiunea radiaţiilor ultraviolete emise de o lampă cu vapori de mercur sub presiune înaltă, care dă radiaţii cu lungimi de undă de 3650—6000 Å.

Se formează ciclohexanon-oxima şi clorhidratul acesteia care apoi se transpune în modul obişnuit.

Pe măsură ce reacţia avansează, soluţia îşi schimbă culoarea de la galben deschis la verde deschis şi la baza reactorului se separă un strat uleios format din ciclohexanon-oximă sau din clorhidratul ei. Se lucrează la temperaturi cuprinse între 5 şi 30°C pentru a evita reacţiile secundare. Reacţia este favorizată de prezenţa acidului clorhidric gazos; ciclohexanul poate conţine benzen, cu care dă amestecuri cu temperaturi de congelare joase şi care, de asemenea, favorizează reacţia.

Pentru a evita formarea de polimeri pe suprafeţele iradiate, acestea se acoperă cu un film transparent de H_2SO_4 90% care se colectează la baza reactorului. Tot pentru reducerea cantităţii de polimeri s-a propus adăugarea de acizi alifatici C_1—C_4 şi de derivaţi halogenaţi ai acestora.

Stratul uleios, colectat la baza reactorului, conţine oxima, clorhidratul acesteia, ciclohexan şi apă. El se separă, se dizolvă în apă şi se neutralizează pînă la *p*H 6,5 cînd oxima cristalizează. Ea poate fi folosită ca atare pentru transpoziţia Beckmann. Dacă se utilizează acidul sulfuric drept film protector, transpoziţia are loc parţial, chiar în timpul iradierii.

Temperatura de 10—15°C şi concentraţia în clorură de nitrozil de 0,7—0,8% greut. s-au dovedit a fi optime. Reacţia cea mai sensibilă are loc în partea vizibilă a spectrului, în domeniul de 450—550 mμ. Ca surse de lumină au fost folosite lămpi de cuarţ cu mercur. Pentru o lampă cu capacitate de 5—6 kW, consumul de energie electrică este de 10—12 kW/kg oximă. Consumul poate fi redus prin utilizarea lămpilor cu capacitate pînă la 10 kW şi mai mult. Randamentele în oximă ating 87—96% [78].

Clorura de nitrozil poate fi preparată dintr-un amestec gazos clor-oxid de azot luat în anumite raporturi, care se transformă practic complet în clorură de nitrozil înainte de intrare în zona de iradiere, prin trecere peste catalizatori de alumo-silicaţi cu compoziţia 10% Al_2O_3, 90% SiO_2, 0,15% Cr_2O_3 [79].

Procedeul fotochimic prezintă numeroase avantaje: materia primă ieftină, număr mic de faze, simplicitatea operaţiei, randament final mare (peste 90%). cantitatea mult mai mică de sulfat de amoniu (2—2,5 t), circa jumătate din cantitatea care se obţine în procedeul din fenol sau în cel prin oxidarea ciclohexanului. Dezavantajul principal îl constituie consumul mare de energie electrică. Datorită acestor avantaje procedeul fotochimic se aplică în mai multe instalaţii industriale.

Separarea lactamei pure. Din cele mai multe dintre procedeele expuse rezultă la transpoziţie un amestec de lactamă cu sulfat de amoniu din care lactama trebuie separată şi ulterior purificată. Aceste faze finale nu diferă sensibil de la un procedeu la altul.

Separarea amestecului neutralizat în lactamă şi sulfat de amoniu se efectuează prin extracţie lichid-lichid, cu benzen, în contracurent.

Ecuaţiile de repartiţie în cîteva sisteme dizolvant-lactamă-agent de extracţie sînt date în tabela VII.73 [80].

Tabela VII.73

Ecuaţiile empirice de echilibru lichid-lichid la extracţia lactamei

Sistemul (dizolvant-lactamă-agent de extracţie)	Domeniul de concentraţie al valabilităţii ecuaţiei	Ecuaţia
Soluţie de 24,2% sulfat de sodiu — caprolactamă-azeotrop benzen, ciclohexan, g/l	0—50	$y = 0{,}0143\ x^2$
Soluţie de 40% sulfat de amoniu — caprolactamă-benzen, g/l	0—7	$y=3{,}48\ x^2+1{,}2\ x$
Triclor-etilenă-caprolactamă-apă, g/l	0—36,7	$y=-0{,}03x^2+4{,}45x$
Azeotrop benzen, ciclohexan-caprolactamă-apă, g/l	0—10	$y = 21\ x$
Soluţie de 40% sulfat de amoniu-caprolactamă-azeotrop Benzen, ciclohexan, g/l	0—10	$y = x^2$

Notă: y este concentraţia de substanţă distribuită în extract, iar x concentraţia de substanţă distribuită în rafinat.

Amestecul neutralizat, conţinînd 18% lactamă, 30% sulfat de amoniu, 1% alte substanţe organice şi 51% apă se separă într-o soluţie de sulfat de amoniu 40%, conţinînd 0,01% greut. benzen şi o soluţie benzenică de lactamă,

conţinînd 70% benzen, 25% lactamă, 3% alte substanţe organice şi 2% apă; soluţia benzenică este trimisă la distilare.

Instalaţia de distilare este reprezentată în fig. VII.110.

Extractul cu compoziţia indicată înainte, este preîncălzit şi alimentat în prima coloană, cu număr mic de talere, folosind la recuperarea benzenului. Acesta este îndepărtat ca produs de vîrf, la presiune normală şi după separare de apă, recirculat la extracţie. Caprolactama brută este evacuată ca produs de bază, cu un conţinut de 10—15% benzen, la o temperatură de maximum 170°C, limită peste care există pericol de polimerizare.

Restul de benzen este îndepărtat într-o a doua coloană, care funcţionează sub o presiune remanentă de 100 mm Hg. Lactama brută, evacuată ca produs de bază, mai conţine maximum 1% benzen. Benzenul recuperat este recirculat, după răcire, la extracţie.

Purificarea avansată a lactamei se poate realiza integral prin distilare. Pentru evitarea polimerizărilor şi a descompunerilor se caută să se lucreze la temperaturi cît mai joase, folosindu-se în acest scop coloana de distilare în film cu durată de staţionare mică şi presiuni remanente de asemenea mici (2—4 mm Hg). Se poate lucra cu trei coloane, după cum este reprezentat în figură sau cu cinci coloane, după cum se descrie mai departe.

O primă coloană este folosită pentru distilarea simplă a lactamei, lăsînd un reziduu de polimeri, oligomeri şi alte substanţe cu temperaturi de fierbere mai înalte.

În a doua coloană se separă produsele secundare cu temperaturi de fierbere mai joase decît a lactamei, care este evacuată ca produs de bază; această coloană funcţionează cu reflux de produs uşor la un raport 1 : 10—1 : 15.

Din a treia coloană se scoate ca produs de vîrf caprolactamă pură, circa 60% din cantitatea alimentată. Produsul de bază al acestei coloane este rectificat într-o a patra coloană, care produce în vîrf lactamă pură, topită. Aceasta poate fi utilizată la polimerizare ca atare sau se poate cristaliza prin răcire pe valţuri.

Produsul de bază al celei de a patra coloane, reunit cu produsul de bază al primei coloane, este rectificat într-o a cincea coloană, recuperîndu-se în vîrf o lactamă care este recirculată la cea de a treia coloană; reziduul se arde.

Condiţiile de calitate pentru caprolactamă sînt date în tabela VII.74.

d. Indici tehnico-economici

Consumurile specifice pentru principalele procedee de obţinere ale caprolactamei sînt sintetizate în tabela VII.75. Pentru a se putea efectua o comparaţie între rezultatele economice ale diferitelor procedee, în ceea ce priveşte contribuţia materiilor prime, s-a atribuit fenolului un preţ de cost egal cu unitatea, toate celelalte costuri fiind raportate la acesta.

Scanned with OKEN Scanner

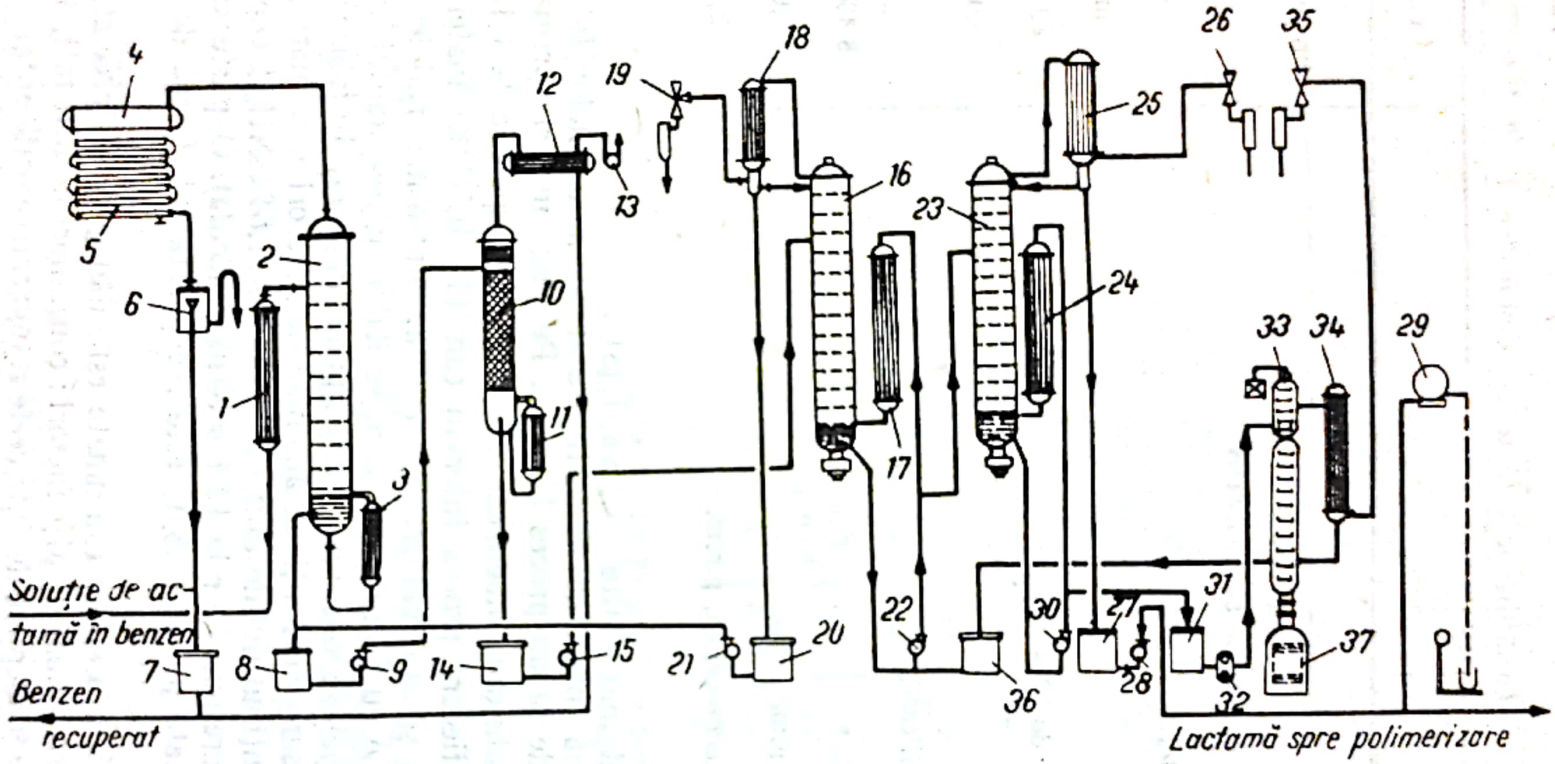


Fig. VII.110. Schema instalației pentru recuperarea benzenului și distilarea lactamei:

1 — preîncălzitor; *2* — coloană pentru recuperarea benzenului; *3, 11* — fierbătoare; *4, 12, 18, 25, 34* — condensatoare; *5* — răcitor; *6* — separator florentin; *7* — rezervor; *8, 14* — vase intermediare; *9, 15, 21, 22, 28, 30* — pompe; *10* — coloană pentru recuperarea sub vid a benzenului; *13* — pompă cu inel de apă; *16* — coloană pentru distilare sub vid a lactamei; *17, 24* — evaporatoare în film; *19, 26, 35* — ejectoare; *20, 27, 31* — vase de colectare; *23* — coloană pentru separarea produselor ușoare; *29* — granulator; *32* — pompă cu roți dințate; *33* — coloană pentru evaporare în film; *36* — vas pentru redistilare; *37* — rezervor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII.74

Condiţiile de calitate ale caprolactamei

Condiţia	Valoarea
Conţinutul în apă, %	0,024—0,139
Culoarea unei soluţii apoase de 50%, APHA	<10
Culoarea produsului topit, APHA	<10
Aspectul	limpede
*p*H-ul soluţiei apoase de 50%	7,65—7,90
Baze volatile, %	0,05—0,06
Temperatura de solidificare, °C	68,95
Cifra de permanganat, s	8 400—2 000
Conţinutul în fier, p.p.m.	0,07—0,90
Conţnutul în ciclohexanon-oximă, p.p.m.	2,7—5,5

Sînt de făcut mai multe observaţii [81].

Materia primă intervine în costul total al materialelor folosite cu o pondere diferită, de la un proces la altul. Pe lîngă materia primă de bază (benzen, fenol, ciclohexan, toluen) care are un consum specific de 1,15—1,22t/t caprolactamă, în fiecare proces intervin cantităţi mari de materiale auxiliare (5,5—6,2 t/t) şi cu o valoare importantă. Dintre materialele auxiliare, amoniacul intervine cu valori mari care se datoresc consumului specific ridicat, ce uneori depăşesc valoarea materiei prime de bază. În fabricaţia caprolactamei sînt necesare cantităţi de amoniac de zece ori mai mari decît cele corespunzătoare conţinutului de azot din moleculă (1,64 t NH_3/t caprolactamă faţă de 0,153 t/t corespunzător la 12,4% N în moleculă). O parte importantă din această cantitate (circa 1,28 t) este recuperată sub formă de sulfat de amoniu.

Rentabilitatea proceselor examinate este mai greu de apreciat, trebuind să se compare şi un număr de alţi factori: consumuri de utilităţi, întreţinere etc., pentru care nu se dispune de date certe comparative suficiente.

În prezent se opiniază pentru ciclohexan drept materie primă, dar nu se renunţă nici la vechea sinteză din fenol [44]. Pe baza datelor asupra unităţilor

Tabela VII.75

Consumurile specifice pentru diferite procedee de obţinere a caprolactamei

Materia primă	Consumul specific, t/t							
	Hidrogenarea fenolului	Oxidarea ciclohexanului	Nitrarea ciclohexanului	Nitrozarea fotochimică a ciclohexanului	Oxidarea ciclohexil-aminei	Oxidarea toluenului	Oxidarea metil-ciclohexanului	Oximarea cu nitroalcani
Benzen	1	1	1,5	0,8	0,91	—	—	1
Acid sulfuric	2,95	1,25	1,29	1,29	2,29	2,28	2,28	2,75
Hidroxid de sodiu	1,7	—	—	—	—	—	—	1,7
Sulf	1,1	1,1	—	—	—	0,32	0,32	—
Amoniac	1,78	1,75	0,75	1,0	0,75	1,0	1,0	0,37
Acid azotic	—	0,3	0,85	—	0,7	0,63	0,63	—
Clor	—	—	—	0,1	—	—	—	—
Apă oxigenată 35%		—	—	—	1,9	—	—	—
Toluen	—	—	—	—	—	1,12	1,2	—
1-Nitro-propan	—	—	—	—	—	—	—	0,95
Produse secundare valorificabile								
Sulfit de sodiu	2,45	—	—	—	—	—	—	—
Sulfat de amoniu	6	6	2	2	2	4,5	4,5	1,5
Acizi dicarboxilici	—	0,43	—	—	—	—	—	—
Nitro-alcani şi produse de oxidare	—	—	0,5	—	—	—	—	—
Ciclohexil-amină	—	—	0,045	—	—	—	—	—
Diciclohexil-amină	—	—	—	—	0,23	—	—	—
Clor-ciclohexan	—	—	—	0,1	—	—	—	—
Acid propionic	—	—	—	—	—	—	—	0,75

în construcţie se poate trage concluzia că în prezent se acordă cel mai mare interes procedeului de nitrozare fotochimică a ciclohexanului şi procedeului bazat pe toluen.

e. Constante fizice

ε-Caprolactama $C_6H_{11}NO$ se prezintă sub formă de foiţe cristaline de culoare albă pînă la slab gălbuie, higroscopice, cu miros caracteristic.

Principalele constante fizice ale caprolactamei sînt date în tabela VII.76 [82,83,84].

Caprolactama este uşor solubilă în apă, alcool, eter, cloroform, benzen; *p*H-ul soluţiilor apoase 20%, este de 6—7.

f. Metode de analiză

Pentru identificarea caprolactamei se folosesc reacţiile de culoare pe care le dă cu iod-bismutat de potasiu, iod-mercurat de potasiu şi cu soluţia de iod în iodură de potasiu.

Tabela VII.76

Constantele fizice ale caprolactamei pure

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	113,15
Densitatea (solid), g/cm³, la:	
20°C	1,08
75°C	1,02
Temperatura de congelare, °C	67,5 ±0,5
Variaţia temperaturii de topire cu conţinutul în apă, în %: °C	
0,00	68,57
1,01	64,12
7,62	42,40
14,27	25,20
Temperatura de fierbere, °C, la:	
760 mm Hg	265,4
12 mm Hg	139
Conţinutul în cenuşă, %	0,001—0,005
Conţinutul de baze volatile în 20 g caprolactamă	max. 0,6 ml 0,1n acid clorhidric
Indicele de permanganat, s:	
etalon săruri de cobalt	min. 200
etalon metiloranj	min. 140
Conţinutul în ciclohexanon-oximă, %:	
calitativ	nu se constată prezenţa cu clorură de sulfuril
cantitativ	max. 0,05
Umiditatea, %	max. 0,4
Acid amino-capronic	nu se constată prezenţa
Căldura specifică, kcal/kg · grd la:	
20—65°C (solidă)	0,42
75—83°C (topită)	0,77
Căldura de topire, kcal/kg	28,8
Căldura de vaporizare la 264,4°C, kcal/kg	100,8
Solubilitatea în apă, %, la:	
20°C	85,00
62°C	98,58
Densitatea soluţiei apoase de caprolactamă la 4°C, g/cm³, la % caprolactamă:	
0	1,00
70	1,045
80	1,049
100	1,06
Aspectul unei soluţii 7%	Complet limpede: la distilare nu se tulbură
Conţinutul în fier, %	max. 0,001

Iod-bismutatul de potasiu formează cu caprolactama un precipitat floconos de culoare portocalie sau roşie, care la încălzire se transformă în cristale roşii [85].

Cu iod-mercuratul de potasiu, caprolactama în soluţie acidă formează întîi un ulei de culoare galbenă care trece apoi în plăcuţe de culoare galbenă sau brună, cu temperatura de topire de 86—87°C. În soluţii alcaline precipitatul este alb [85].

Cu soluţie de iod în iodură de potasiu, caprolactama dă un ulei de culoare roşie-brună, care prin agitare cristalizează sub formă aciculară (verzi-închis în lumină incidentă şi brune în lumină transmisă) [85].

Caprolactama încălzită pe baie de ulei la 170°C cu rezorcină şi cîteva picături de acid sulfuric dă, după diluare cu apă o coloraţie roşie, care trece în violet cu fluorescenţă verde prin tratare cu alcalii [86].

Cu *m*-dinitrobenzen în soluţie alcoolică alcalină, caprolactama dă o coloraţie roz-violetă, care după un timp trece în galbenă-brună [87].

La încălzirea caprolactamei cu hidroxilamină în prezenţă de alcalii se formează acidul hidroxamic, care dă o coloraţie roşie cu soluţie de clorură ferică [88].

Într-un amestec cu alte lactame, caprolactama se identifică prin cromatografie pe hîrtie pe baza reacţiei cu iod-bismutat de potasiu [89] şi cu *m*-dinitrobenzen [90].

Pentru determinarea cantitativă a caprolactamei s-au elaborat mai multe metode.

O metodă fotometrică de determinare se bazează pe reacţia de nitrare a caprolactamei în mediu acid. N-nitrozo-ε-caprolactama formată este de culoare galbenă cu maximum de intensitate a culorii la 20°C după 50 ± 10 min. Determinarea nu este influenţată de prezenţa sulfatului de amoniu, a acidului ε-aminocapronic sau alte substanţe, care se formează la sinteza caprolactamei [91].

O metodă volumetrică de determinare a caprolactamei în produse tehnice constă în tratarea probei cu un amestec de clorură de acetil, toluen şi piridină la 60°C şi titrarea produsului de reacţie, după răcire, cu NaOH 0,1n faţă de fenolftaleină [92].

Caprolactama poate fi determinată prin metoda van Slyke modificată în sensul că întîi se efectuează hidroliza probei cu HCl 10% şi apoi se determină grupa NH_2 în mod uzual [93].

O metodă care poate servi atît pentru identificarea cît şi pentru determinarea cantitativă a ω-caprolactamei este bazată pe reacţia de culoare pe care aceasta o dă cu *m*-dinitrobenzen. În soluţie alcoolică, în mediu puternic alcalin, caprolactama dă cu *m*-dinitrobenzen o coloraţie roz-violetă, care după un timp trece în galben-brun [94].

Mai multe metode de determinare a ω-caprolactamei se bazează pe hidroliza acidă sau alcalină a acesteia pînă la acidul ω-amino-capronic. În cazul hidrolizei bazice, grupa NH_2 se blochează cu formaldehidă şi numai după aceea se titrează [95].

Metoda cu formaldehidă este recomandată şi pentru determinarea caprolactamei în soluţii tehnice, Dacă soluţiile au culoare brună, titrarea se efectuează potenţiometric [96].

O metodă polarografică de determinare a caprolactamei se bazează pe hidroliza acesteia la acid ω-amino-capronic şi tratarea acidului cu formaldehidă; se formează o bază Schiff, care se reduce pe electrod picător de mercur [97].

Pentru determinarea ω-caprolactamei în soluţii care conţin acid sulfuric, cum sînt soluţiile de la transpoziţia Beckmann în acid sulfuric concentrat sau fumans, s-a elaborat o metodă care constă în hidroliza lactamei la acidul ω-amino-capronic prin fierbere cu acid sulfuric, tratarea cu clorură de bariu şi titrarea potenţiometrică a acidului organic [98]. Această metodă poate servi pentru controlul transpoziţiei.

Puritatea caprolactamei se apreciază pe baza indicelui de permanganat, care reprezintă timpul, în secunde, necesar ca o soluţie de 1 g lactamă în 100 ml apă bidistilată conţinînd 1 ml $KMnO_4$ 0,001 n să egaleze culoarea unei soluţii care conţine 2 p. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ şi 3 p. $COCl_2 \cdot 6H_2O$ în 100 p. apă [99].

Indicele de permanganat caracterizează conţinutul în impurităţi uşor oxidabile.

Un alt criteriu de apreciere a calităţii caprolactamei îl constituie culoarea soluţiilor apoase 50% de lactamă; se determină transmisia luminii cu un fotocolorimetru. Sorturile bune dau soluţii care transmit peste 90% din lumina incidentă [100].

Pentru determinarea umidităţii s-a recomandat metoda van der Meulen, o variantă a metodei Karl Fischer [101], cum şi o metodă polarografică [102].

Conţinutul în baze volatile al lactamei se determină prin distilare cu vapori de apă în aparatul Markham, după tratare cu bioxid de sodiu concentrat, amoniacul degajat fiind absorbit într-o soluţie titrată de acid boric [103].

Tabela VII.77

Impurităţile posibile în caprolactamă

Impuritatea	Concentraţia %
Amoniac	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Metil-amină	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Etil-amină	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Propil-amină	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Butil-amină	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Amil-amină	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Anilină	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Toluidină	circa 10^{-5}
Octahidrofenazină [1])	$9,9 \cdot 10^{-2}$
Ciclohexanonă [2])	$4,5 \cdot 10^{-2}$
Alte cetone superioare	circa 10^{-5}
Difenilen-oxid	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ulei neutru cu temperaturi de fierbere joase	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Ulei neutru cu temperaturi de fierbere înalte	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Omologi metilaţi ai caprolactamei	$10,0 \cdot 10^{-1}$

[1]) Analiză polarografică
[2]) Analiză colorimetrică.

Cantităţile mici de acid ω-amino-capronic în lactamă se determină titrimetric, după blocarea grupei NH_2 cu formaldehidă [104].

O impuritate des întîlnită în caprolactamă o constituie ciclohexanon-oxima. Aceasta poate fi determinată colorimetric pe baza reacţiei de culoare cu formaldehidă şi alaun fero-amoniacal. Metoda permite determinarea a 0,01—0,05% ciclohexanon-oximă cu o precizie de 3% [105].

Impurităţile aflate în cantităţi foarte mici pot fi determinate spectroscopic.

În tabela VII.77 se prezintă impurităţile care pot fi întîlnite în caprolactama tehnică [106].

BIBLIOGRAFIE

1. Chem. Ind., **13** nr., 8, aug. 1961, p. 517.
2. *Sherwood, P.* Ind. Chim. et le phosphate, **48**, nr. 529, 1961, p. 254.
3. *Trzarski, H., Szymczak, L.* Polymery, **8**, nr. 5, 1963, p. 173—175.
4. Brev. amer. 2351939/1944.
5. Brev. germ. 741038/1954.
6. Brev. franc. 879918/1942.
7. Brev. englez 560100/1944.
8. Brev. englez 560040/1944.
9. Brev. amer. 2301964/1943.
10. Brev. amer. 2357484/1944.
11. Brev. amer. 3000877/1959.
12. *Mc Elvain, S. M., Vozza, J. F.*, J. amer, Chem. Soc., **71**, 1949, p. 896.
13. Brev. germ. 694043/1938; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 4780;
14. *Wolff, H.*, Organic Reaction. Vol. 3., New York, John Wiley, 1946, p. 307.
15. Walach Ann., **343**, 1905, p. 43.
16. Brev. amer. 3062812/1962.
17. Brev. amer. 2569114/1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 5078.
18. Brev. amer. 2769807/1954.
19. Brev. amer. 2702801/1954; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 1896.
20. Brev. amer. 2634269/1951; Chem. Abstr., **48**, 1954, p, 2767.
21. Chem. Ztg. Chem. Apparatur, **85**, nr. 12. 1961, p. 465.
22. Brev. englez 912034/1962.
23. Brev. germ. 887199/1943.
24. *Reid, E. E., Ruhoff, J.R.* Organic Synthesis, Coll. vol. II, New York, John Wiley 1955, p. 474.
25. Brev. italian 608875/1960.
26. *Trzaski, H., Szymczak, L.* Polimery, **8**, nr .9, 1963, p. 321—325.
27. Brev. amer. 3064008/1962.
28. Brev. englez 892785/1962.
29. *Furman, M. S., Godman. M. A., Olevski, M. V., Rucinski, R. V.*, Him. Prom., nr. 4, 1960. p. 265.
30. *Velea, I. Drimuş, I., Matasă, C., Cristescu, P.* Rev. de chimie, **14**, 1963, p. 581.
31. *Piotrowski, A.*, Przemysl Chem., **12**, nr. 6, 1956, p, 405.
32. *Urbanski, T. Piotrowski, A.*, Przemysl Chem., **36**, 1957, p. 455.
33. *Piotrowski, A.*, Przemysl Chem., **38**, 1959, p. 472.
34. Brev. japonez 24069/1961.
35. * * * Chem. Ind., **16**, nr. 8, 1964. p. 547.
36. Brev. amer. 3139423/1964.
37. Brev. germ. 427858/1927.

38. Brev. japonez 1841/1961.
39. *Drimuş, I., Matasă, C., Cristesco, C.* Chimie et Industrie, 90, nr. 6, 1963, p. 607.
40. *Matasă, C., Drimuş, I., Banciu, A. S.* Analele româno-sovietice, nr. 1, 1056, p. 883.
41. *Topciev, V., Kaptsov, N. N.* Izv. Akad. S.S.S.R.. Otd. Him. Nauk, 1956, p. 883.
42. *Titov, A. I., Matveeva, M. K.* J. Obsc. Him. 23 1953 p. 249.
43. *Lee, R., Albright, F. L.* Ind. Eng. Chem, Proc Des. Dev- 4 1965 p. 411.
44. *Gut, G., Reich, H., Guyer, A.* Helv. Chim. Acta, **66**, 1963, p. 2526.
45. *Quilico, A., Rusco, R.* Chimica e Industria, **30**, 1948, p. 137.
46. Bachman, *G. B., Pollack, M.* Ind. Eng. Chem., 46, 1954, p. 713.
47. *Bachman, G. B., Kohn, L.* J. Org. Chem., **17**, 1952, p. 942.
48. Brev. amer. 3066173/1960.
49. *Piotrowski, A.* Przemysl Chem., **35**, 1956, p. 327.
50. *Guyer, P., Merz, I. H.* Chimia, (Basel), **18**, 1964, p. 144.
51. Sovremenie metodî sinteza monomerov dlia gheterotephîh voloknoobrazuiuşchi polimerov. Moscova, VINITI, 1961, p. 10—12.
52. Brev. amer. 2706204/1953.
53. *Kahr, K.* Angew. Chem., **72**, 1960, p. 135.
54. *Winang, F. C.* Ind. Eng. Chem., **36**, 1940, p. 1215.
55. *Naumov, I. I., Geldelberg, I. E.* Chem. prûmysl, **7**, 1957, p. 579.
56. Brev. germ. 1008730/1955.
57. *Bamberger, E., Schligman, R.* Berichte, **36**, 1903, p. 701.
58. *Bamberger, E.* Angew. Chem., **73**, 1961, p. 226.
59. *Lebedev, O. L., Kazarnowski, N. S.* J. Obsc. Him., **30**., 1960, p. 1631.
60. *Ogata, Y., Okano, N., Natsumoto, K.* J. Amer Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4643.
61. *Klare, H.* Technologie und Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden, Berlin, Verlag Technik, 1954.
62. Brev. amer. 3117964/1964.
63. Brev. amer. 3127395/1964.
64. Brev. belgian 624703/1963.
65. *Sherwood, P.* Melliand Textilber., **43**, nr. 11, 1962, p. 1182.
66. Brev. franc. 1339302/1963.
67. *Muench, W.* Chimica e Industria, **44**, nr, 6, 1962, p. 636.
68. *Jungers, C. I., Bălăceanu, C. I.* Rev. Inst. France Pétrole, **10**, 1955, p. 30.
69. *Smith, P, H.* J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1952, p. 1957.
70. *Stahl, G., Bălăceanu, C. I.* Bull. Soc. Chim. France, mai, 1958, p. 684.
71. Brev. englez 924098/1963.
72. *Müller, E.* Melliand Textilber., **44**, nr. 6, 1963, p, 596.
73. Brev. amer. 3111515/1963.
74. Brev. englez 949383/1964.
75. Brev. englez 922273/1963.
76. *Lynn, E. V.* J. Amer. Chem, Soc., **41**, 1929, p. 368.
77. *Müller, G., Metzger, H., Fries, D.* Angew. Chem., **71**, 1959, p. 229.
78. *Bucinev, V. I.* Vestnik tehnicescoi i ekonomiceskoi informaţii, nr. 12, 1963, p. 20.
79. *Müller, E., Metzger, H.* Chem. Ber., **87**, 1954, p. 1282.
80. *Kasatkin, A. G., Kagan, Z. C., Truhanov, G. V.* Him. Prom., nr, 6, 1960, p. 50.
81. *Banciu, A.* Chem. Proc. Eng., nr. 3, 1966. p. 72.
82. *Beilstein.* Handbuch der organische Chemie Zw. Erg. W. ed. IV., Springer Verlag. 1953, p. 216.
83. Ullmann's Encyclopädie der technischen chemie. München, John Wiley and Sons Inc. 1952.
84. *Huisgen, R., Brade, H., Walz, H., Grogger, I.* Chem. Ber., **90**, 1957, p. 1437.
85. *Czerepko, K., Sikovska-Tomicka.* Chem. Analyt., **2**, 1957, p. 44.
86. *Heyns, K., Woyrsch, O. F. L.* Chem. Ber., **86**, 1953, p. 76.
87. *Czerepko, K.* Z. Analyt Chem., **182**, 1961, p. 289.
88. *Davidson, D.* J. Chem. Educ., **17**, 1940, p. 81.
89. *Franc, I.* Chem. Listy, **50**, 1956, p. 1246.
90. *Czerepko, K.* J. Chromatog., **6**, nr. 1, 1961, p. 89—90
91. *Kalab, V., Hlavacova, H.* Chem. prûmysl, **13**, 1963. p. 611—613.

Scanned with OKEN Scanner

92. *Polaczek, L., Grzeszkiewicz, A.* Chem. Analyt, **8**, 1963. p. 961—964.
93. *Goszczysiski, S.*, Chem. Analyt, **8**, 1963, p. 87—90.
94. *Czerepko, K. Z.*, Z. analyt. Chem., **182**, 1961. p. 269—270.
95. *Lada, Z., Mlodecka, J.* Chem. Analyt, **9**, 1964, p. 359.
96. *Ziolkowski, Z.* Chem. Analyt., **8**, 1953, p. 273—278.
97. *Turian, J. J., Tiurin, J. M., Jantalai, B. D.* J. Anal. Him., **16** 1961 ,p. 352.
98. *Goszozyriski, S.* Chem. Analyt, **9**, 1964, p. 549.
99. Brev. franc. 1317839/1963; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 14143 *a*.
100. *Majewsky, J. Milosz, A.*, Chem. Analyt, **9**, 1964, p. 377.
101. *Majewska, J.*, Chem. Analyt, **9**, 1964. p. 373.
102. *Vecera, Z.* Chem. Listy, **46**, 1952, p 766.
103. *Majewska, J.* Chem, Analyt., **9**, 1964, p. 375.
104. *Majevska, J.* Chem. Analyt, **8**, nr 4. 1963, p. 589—591.
105. *Ghenkina, E. V., Sidorova. A. B.*, Him. Nauka i Prom., **3**, 1938, p. 837.
106. *Kolar, B., Klacel, Z.* Chem, průmysl, **12**, 1962. p. 326.

7. FOSGENUL

a. Generalităţi

Fosgenul este utilizat la prepararea policarbonaţilor prin policondensare cu bisfenol A şi la fabricarea izocianaţilor, care sînt baza unei importante clase de polimeri, poliuretani.

Fosgenul este de asemenea utilizat în cantităţi relativ mari pentru prepararea de intermediari folosiţi în industria de coloranţi, dizolvanţi, plastifianţi, medicamente, produse cosmetice etc.

Creşterea continuă a producţiei de izocianaţi şi policarbonaţi a determinat o creştere importantă a producţiei de fosgen.

Pentru S.U.A., dinamica producţiei, în t, este următoarea:

1958	22 650
1962	94 677
1963	203 397
1964	231 745
1968	294 775 [1]

Producţia de izocianaţi absoarbe 72% din cantitatea rezultată, insecticidele 18% şi pentru alte utilizări 10%.

Fabricarea fosgenului se bazează pe clor şi oxid de carbon. Alegerea materiei prime pentru obţinerea oxidului de carbon (din cocs, metan, gaz de sinteză etc.) depinde de condiţiile locale. Se preferă în general folosirea unui oxid de carbon cu o concentraţie cît mai mare.

b. Posibilităţi de obţinere

Cea mai importantă metodă de obţinere a fosgenului, singura utilizată pe scară industrială, este reacţia între oxid de carbon şi clor, în prezenţa unui catalizator, cărbunele activ [2, 3].

Dintre alte posibilităţi de formare a fosgenului se menţionează următoarele:

— reacţia trioxidului de sulf (oleum) cu hidrocarburi clorurate, poate fi folosită ca metodă de laborator pentru prepararea fosgenului;

— reacţia de oxidare a hidrocarburilor clorurate cu acid cromic are de asemenea numai caracter preparativ;

— prin descompunerea termică a unor substanţe care conţin în moleculă carbon, clor şi oxigen, de exemplu triclor-acetatul de sodiu, formiatul de triclor-metil, cloropicrina, oxalatul de triclor-metil etc.;

— reacţia oxidului de carbon cu cloruri anorganice, care la temperaturi înalte cedează încet clor ($POCl_3$, PCl_5, $SbCl_5$, AgCl etc.);

— reacţia de formare a fosgenului din tetraclorură de carbon sau cloroform cu oxigenul din aer, la temperaturi înalte; din această cauză este interzisă utilizarea tetraclorurii de carbon pentru stingerea incendiilor.

c. Tehnologie

După cum s-a mai arătat, singura metodă utilizată pe scară industrială pentru sinteza fosgenului este reacţia dintre oxid de carbon şi clor, puternic exotermă:

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 \quad \Delta H = -26{,}14 \text{ kcal/mol}$$

Valorile constantei de echilibru la diferite temperaturi sînt date în tabela VII.78.

Tabela VII.78

Constantele de echilibru ale formării fosgenului

Temperatura °C	Constanta de echilibru k_p
100	17,4
121	33,6
140,2	60,3
178,0	182,8

După recalcularea în concentraţii (mol/l) se obţine relaţia:

$$K_c = \frac{5\,710}{T} + 5{,}46$$

Absenţa oxigenului în amestecul de reacţie este esenţială, deoarece micşorează viteza de formare a fosgenului şi reacţionează cu oxidul de carbon formînd bioxid de carbon.

Reacţia de formare este o cataliză eterogenă în fază gazoasă.

Determinări cinetice efectuate în condiţiile specificate în tabela VII.79 [4] au condus la următoarea ecuaţie de viteză:

$$r = \frac{e^{\left(-\frac{2\,500}{T} - 6{,}34\right)} \cdot p_{CO} \cdot p_{Cl_2}}{\left[\left(1 + e^{\left(\frac{2\,500}{T} - 7{,}32\right)} \cdot p_{Cl_2} + e^{\left(\frac{8\,040}{T} - 26{,}05\right)} \cdot p_{COCl_2}\right)\right]^2}$$

în care: r este viteza de reacţie, mol $COCl_2$/g. catalizator·h; p_{CO}, p_{Cl}, p_{COCl_2} sînt presiunile parţiale ale componentelor respective.

Tabela VII.79

Viteza de formare a fosgenului

Fracţia molară			Debitul g/h	Tempertura °C	Viteza 10^3 mol/g catalizator·h
CO	Cl_2	$COCl_2$			
106	352	226	50,5	30,75	4,14
396	363	231	75,8	31,50	4,40
310	320	356	49,0	30,00	2,41
287	333	367	33,5	31,00	2,45
397	370	209	50,0	42,50	9,34
394	373	213	75,2	42,50	8,76
380	386	234	50,3	52,50	14,70
410	380	210	74,7	52,00	15,80
412	372	216	75,8	63,50	26,40
392	374	234	50,0	63,50	26,40

Ecuaţia vitezei de reacţie este valabilă în domeniul 33—99°C, deci în condiţii de lucru industriale.

Etapa determinantă de viteză este reacţia de suprafaţă dintre clorul adsorbit pe cărbune şi oxidul de carbon. Rezistenţa etapei de transfer de masă este neglijabilă în raport cu cea a reacţiei de suprafaţă.

Coeficienţii de adsorbţie ai clorului şi fosgenului sînt mari în raport cu cei ai oxidului de carbon, indicînd pentru clor şi fosgen o adsorbţie fizică.

Drept catalizator poate servi orice cărbune activ cu capacitate mare de adsorbţie. Viaţa catalizatorului este foarte lungă, dacă puritatea materiilor prime este suficient de mare. În cazul scăderii activităţii, catalizatorul se poate reactiva prin încălzire la roşu. Granulaţia catalizatorului este de circa 10 mm.

Oxidul de carbon trebuie să fie tehnic pur (97—99,5%) lipsit de praf şi de umiditate; se usucă cu gel de silice [2] sau cu acid sulfuric, astfel încît punctul de rouă să fie de —40°C; conţinutul în sulf trebuie să fie de sub 1 g/100 Nm^3. Nu se recomandă utilizarea oxidului de carbon diluat (gaz de generator) deoarece acesta necesită vehicularea unor volume foarte mari de gaze în instalaţie, scade eficienţa condensatoarelor, se pierd cantităţi mari de fosgen în gaze şi prin faptul că se lucrează cu un exces de clor se obţine un produs impurificat cu clor. De asemenea, hidrogenul, apa şi hidrocarburile pot reacţiona cu fosgenul cu formare de acid clorhidric. Cu oxid de carbon pur se lucrează cu un mic exces, de 3%.

Clorul de asemenea trebuie să fie foarte pur şi uscat.

Reacţia fiind aproape cantitativă, se poate lucra cu un raport echimolecular de reactanţi; se recomandă totuşi un mic exces de oxid de carbon deoarece prezenţa clorului în fosgen este contraindicată în cele mai multe din utilizările sale.

Scanned with OKEN Scanner

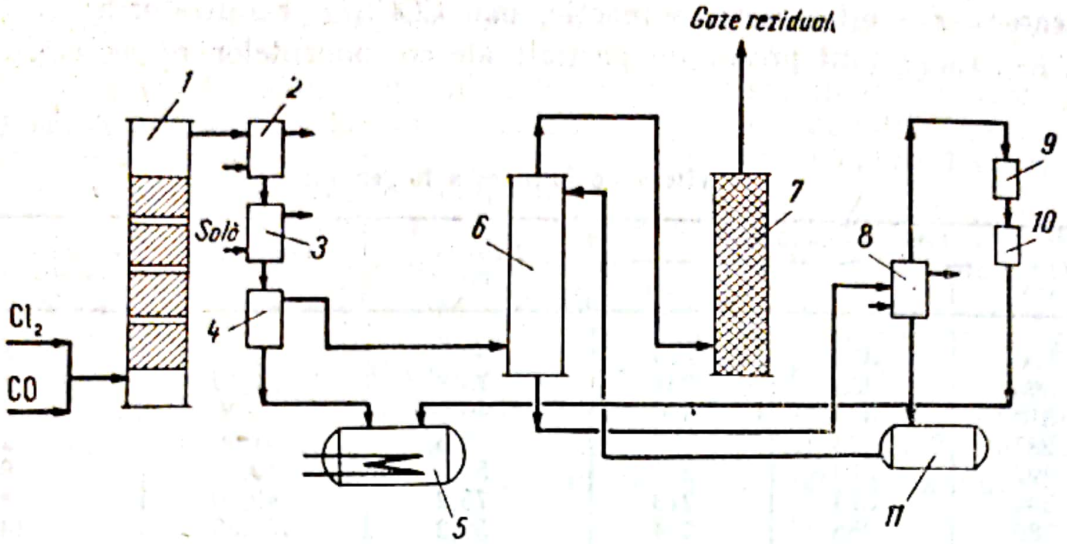


Fig. VII.111. Schema instalaţiei pentru obţinerea fosgenului:
1 — reactor; *2, 9* — condensatoare cu apă; *3, 10* —condensatoare cu solă; *4* — separator; *5* — rezervor pentru fosgen; *6* —turn de spălare; *7* — coloană de neutralizare; *8* — vas de degazare; *11* — rezervor pentru tetraclor-etan.

Se lucrează la temperaturi pînă la 100°C, de obicei 40—50°C. Presiunea de lucru este de 2—4 at.

Instalaţia folosită industrial este reprezentată în fig. VII.111 [5].

Clorul evaporat şi preîncălzit se amestecă cu oxidul de carbon, de asemenea preîncălzit, într-un ajutaj continuat cu un recipient cu umplutură inertă, după care intră în reactor.

Pentru a se evita apariţia unui exces de clor se recomandă analiza continuă a oxidului de carbon în fosgen, de exemplu cu un analizor-înregistrator în infraroşu şi corectarea automată a debitului de oxid de carbon sau de clor.

Reactorul este multitubular cu ţevi de 30 mm diametru şi de circa 4 m înălţime. Dacă se lucrează cu gaze perfect uscate, reactorul poate fi construit din oţel-carbon, fără să fie placat cu plumb, folosit în construcţiile mai vechi. Căldura de reacţie este preluată de apă, care circulă în spaţiul intertubular.

Pentru a conduce mai uşor reacţia (o creştere prea mare a temperaturii poate provoca disocierea fosgenului), o parte din produsele de reacţie se recirculă; la pornirea instalaţiei, apa de răcire este înlocuită cu apă de 40—50°C.

Gazul care părăseşte reactorul trece printr-un răcitor cu apă, urmat de unul cu solă la —15°C. Fosgenul condensat trece în rezervoare răcite, în care este menţinut sub o mică presiune. Din excesul de gaze se îndepărtează urmele de fosgen prin spălare cu hidroxid de sodiu sau cu un dizolvant organic (tetraclor-etan) într-o coloană de spălare. Dizolvantul este degazat într-un

vas încălzit cu abur. Fosgenul este condensat şi reunit cu cel din primul sistem de condensare. Dizolvantul organic este recirculat. Urmele de fosgen din gazele care se evacuează se reţin într-un turn cu hidroxid.

Purificarea fosgenului se poate efectua prin distilare; urmele de clorură ferică se pot elimina prin tratare cu mercur sau amalgam.

În cazul scăpărilor accidentale a unor cantităţi mai mari de fosgen, acesta se absoarbe într-o instalaţie cu ajutorul unor ventilatoare şi se trece într-o coloană de spălare cu soluţie de amoniac şi abur.

Fosgenul se depozitează în recipiente de fier. Pentru transport se recomandă rezervoare de oţel nesudat. O atenţie deosebită trebuie acordată manipulării fosgenului, pentru a nu introduce urme de apă sau alte substanţe în rezervoare; reacţionînd cu fosgenul, acestea provoacă o mărire de volum la care se poate adăuga creşterea temperaturii prin căldura de reacţie, putînd duce la explozii.

Fosgenul obţinut în condiţiile indicate are o puritate de 99,9%.

Intoxicarea cu fosgen poate provoca moartea prin edem pulmonar. Pericolul este mărit de faptul că simptomele intoxicării nu apar imediat, ci abia după 2—6 h.

Limita de miros perceptibil pentru fosgen este de 0,0044 mg/l. La aceeaşi concentraţie apar iritaţii ale mucoaselor.

Doza letală este 0,11 mg/l, timp de 30 min.

Concentraţia maximă admisibilă este de sub 1 p.p.m. în aer (0,5 mg/m^3).

Consumurile specifice, în t/t, depind de concentraţia oxidului de carbon, după cum urmează:

Consumul specific	Gaz de generator	CO pur	Teoretic
Clor	0,905	0,750	0,717
Cocs (80% C)	0,400	0,300	0,250
Tetraclor-etan	0,100	0,010	—
Cărbune activ	—	0,0005	—
Hidroxid de sodiu 40%, m^3	—	0,291	—

Constantele fizice principale ale fosgenului sînt date în tabela VII.80.

În literatura de specialitate sînt indicate constantele termodinamice [8—10], solubilităţile în apă [11] şi în diferiţi dizolvanţi [12, 13], echilibrul lichid-vapori al soluţiilor în clor-benzen şi în triclor-benzen [14], spectrul în infraroşu [15—17], spectrul în ultraviolet [8] şi spectrul Raman [15].

d. Metode de analiză

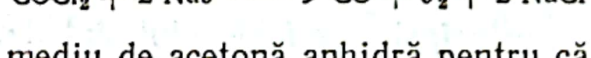
Fosgenul lichid poate fi impurificat cu clor, acid clorhidric, clorură ferică etc. Metodele de analiză se bazează, în general, pe determinarea clorului total, de exemplu punînd în libertate iod dintr-o soluţie de iodură

Tabela VII.80

Constantele fizice ale fosgenului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	98,92
Temperatura de fierbere, la 760 mm Hg, °C	7,48
Temperatura de topire, pentru cele trei faze solide, °C:	
I	−127,9 [6]
II	−131,1
III	−134,0
Densitatea la 0°C, g/cm³	1,435
Presiunea critică, at	56
Temperatura critică, °C	182
Densitatea critică, g/cm³	0,52
Căldura specifică, cal/mol · grd.	
— gaz la 25°C	14,51
— lichid la 7,5°C	24,1
Căldura de topire pentru cele trei faze solide, cal/mol:	
I	1 371,5 ± 1 [6]
II	1 335,4 ± 1,5
III	1 131 ± 5
Căldura de evaporare la temperatura de fierbere, cal/mol	5 832
Căldura de formare, kcal/mol	
din elemente la 25°C	52,5
din $CO + Cl_2$	25,7
Entropia, cal/mol. °K	69,17
Căldura de dizolvare în apă, cal/mol	6 800 [9]
Tensiunea superficială, dyn/cm	
la 17,7°C	21,1
la 34,5°C	17,6
la 46,1°C	15,9

de sodiu în acetonă [19], sau prin saponificare cu hidroxid de sodiu şi scăzînd clorul din impurităţi, determinat separat:



$$COCl_2 + 2\,NaJ \longrightarrow CO + J_2 + 2\,NaCl$$

Se lucrează în mediu de acetonă anhidră pentru că urmele de apă hidrolizează fosgenul la acid clorhidric, obţinîndu-se rezultate mai mici, deoarece acidul clorhidric nu pune iod în libertate. Separat se poate doza clorul liber şi clorura ferică prezente în fosgen. Iodul pus în libertate se titrează cu $Na_2S_2O_3$ 0,1 n. O altă metodă care dă rezultate bune se bazează pe reacţia fosgenului cu anilină. Difenil-ureea obţinută se poate filtra şi cîntări. Această metodă se poate folosi la analiza fosgenului gazos. Se absoarbe fosgen într-o soluţie 2% KJ în acetonă [53] sau se foloseşte o soluţie saturată [56].

Fosgenul reacţionează cu 4-(4-nitrobenzil)-piridină [20], dînd un produs care dizolvat în apă, dă o culoare violetă în prezenţă de alcalii, putîndu-se determina colorimetric.

Fosgenul se mai poate determina în prezenţă de clor şi acid clorhidric prin reacţie cu hexametilen-imină şi titrarea indirectă a excesului [21].

Pentru determinarea fosgenului într-un curent de gaze s-a propus un analizor în infraroşu [22], sau disocierea lui la 800°C în prezenţă de argint şi măsurarea oxidului de carbon [23] etc.

S-a mai propus determinarea fosgenului cu ajutorul unui spectrofotometru în ultraviolet [24, 25].

Din cauza marii sale toxicităţi s-au căutat continuu reactivi specifici pentru determinarea sa calitativă. S-au propus anabasina [26], *p*-dimetil-aminobenzaldehida cu dimetil-anilină sau dimetil-2-naftil-amină [27], N-etil-N-(2-hidroxi-etil)-anilină [28, 29] etc. Cu ajutorul reactivilor specifici se fac hîrtii şi creioane detectoare [27, 28, 30]; s-au imaginat şi sisteme de alarmă vizuală sau auditivă cînd concentraţia fosgenului în aer atinge o anumită limită (0,9 p.p.m.) [29].

BIBLIOGRAFIE

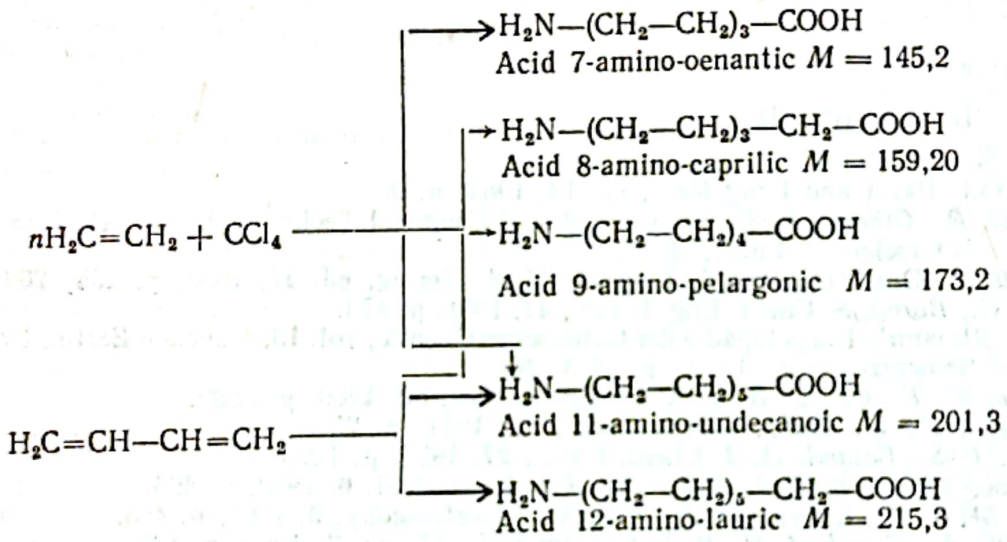
1. * * * Oil Paint and Drug Rep., nr. 18, 1964, p. 9.
2. *Kirk, E. R., Othmer, F. D.* Encyclopädia of Chemical Technology, vol., 10. New York, Interscience, Publ., 1953.
3. *Schmidt, J.* Das Kohlenoxyd, Leipzig, Akad. Verlag, ed. II, 1950, p. 265—269.
4. *Potter, C., Baron, S.* Chem. Eng. Progr., **47**, 1951, p. 473.
5. * * * Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 13, München-Berlin, Urban u. Schwarzenberg, 1962, p. 493—500.
6. *Giauque, W. F., Ott, J. B.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2689.
7. *Thompson, H. W.* Trans. Faraday Soc., **37**, 1941, p. 251.
8. *Gordon, J. S., Goland, D.* J. Chem. Phys., **27**, 1957, p. 1223.
9. *Manogue, W. H., Pigford, R. L.* A.I. Ch. E. Journal, **6**, 1960, p. 494.
10. *Pillai, M. G. K., Cleveland., F. F.* J. Mol. Spectroscopy, **6**, 1961, p. 465.
11. *Kobe, K. A., Crawford, H. R.* Petroleum Ref., **37**, nr. 7, 1958, p. 125.
12. *Baskerville, C., Cohen, P. W.* J. Ind. Eng. Chem., **13**, 1921, p. 333.
13. *Atkinson, R. H., Heycock, C. T., Pope, W. J.* J. Chem. Soc., **117**, 1920, p. 1410.
14. *Goldberg, N. A., Gorbuşenkov, V. A.* J. Prikl. Him., **34**, 1961, p. 2577.
15. *Schneider*, B., *Stokr, J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1961, p. 1221.
16. *Catalano, E., Pitzer, K. S.* J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1054.
17. *Pierson, R. H., Fletcher, A. N., Gantz, E. St. C.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 1218
18. *La Paglia, S. R., Duncan, A. B. F.* J. Chem. Phys., **34**, 1961, p. 125.
19. *Rush, C. F., Danner, C. E.* Analyt. Chem., **20**, 1948, p. 644.
20. *Lamoureaux, A.* Mém. Poudres, **38**, 1956, p. 383.
21. *Terentiev, A. P., Buzlanova, M. M., Obtemperanskaia, S. I.* J. Anal. Him., **16**, 1961, p. 743.
22. *Malcy, L. E.* I. S. A. Journal, **4**, 1957, p. 313.
23. *Meisel, T., Mazor, L.* Magyar, Kém. Lapjá, **17**, 1962, p. 421.
24. *Crummett, W. B.* Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 410.
25. *Wall, R. F.* Ind. Eng. Chem., **50**, nr. 10, 1958, p. 79 *a*.
26. Brev. sov. 122 634/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 7439 *e*.
27. *Hayasi, M., Okazaki, M., Sinohara, Z.* J. Soc. Org. Synthet. Chem. Japan, **12**, 1954, p. 273.
28. *Liddell, H. F.*, Analyst, **82**, 1957, p. 375.
29. *Kinnear, A. M.* Chem. and Ind., 1959, p. 361.
30. *Witten, B., Prostak, A.* Analyt. Chem., **29**, 1957, p. 885.

8. ω-AMINO-ACIZI

a. Generalităţi

ω-Amino-acizii superiori — omologi ai caprolactamei — se folosesc la producerea unor poliamide cu calităţi puţin diferite faţă de cele uzuale. Datorită însă unor factori, ca de exemplu marea asemănare cu poliamidele obişnuite pentru care există o bază industrială largă, metode de preparare mai speciale încă neindustrializate, preţul de cost mai mare, ei se produc în cantităţi mici şi sînt încă în fază experimentală.

O schemă a obţinerii amino-acizilor superiori cu aplicaţii în domeniul polimerilor este următoarea:



ω-Amino-acizii superiori se prepară fie de la materii prime petrochimice, fie de la produşii naturali. Acizii cu număr impar de atomi de carbon dispun de o bază relativ largă de materie primă, reacţia principală de obţinere fiind telomerizarea etilenei cu tetraclorură de carbon urmată de hidroliza şi aminarea omologilor corespunzători. Cu toată abundenţa şi ieftinătatea materiilor prime, dezvoltarea procedeului este limitată de complicaţiile legate de purificarea monomerilor.

Pentru acizii cu număr par de atomi de carbon au fost puse la punct metode bazate pe dimerizarea sau trimerizarea butadienei cu ajutorul catalizatorilor organo-metalici, urmată de succesiuni complicate de reacţii.

Fabricarea semiindustrială a poliamidelor derivînd de la ω-amino-acizi superiori se bazează încă în bună măsură pe materii prime vegetale, acid oleic pentru acid 9-amino-pelargonic, ulei de ricin pentru acidul 11-amino-undecanoic. Acest fapt este unul dintre factorii care împiedică dezvoltarea lor competitivă.

b. Posibilităţi de obţinere

Pentru fiecare amino-acid în parte există metode de preparare descrise la capitolul respectiv. O metodă generală pentru obţinerea amino-acizilor cu număr impar de atomi de carbon porneşte de la telomerizarea etilenei cu tetraclorură de carbon. Se obţin astfel $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$-tetraclor-alcani, care se hidrolizează la ω-clor-acidul corespunzător, ce trece prin aminare în ω-amino-acid:

$$n(CH_2 = CH_2) + CCl_4 \longrightarrow Cl - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_{n-1} - CH_2 - CCl_3$$

$$ClCH_2 - (CH_2 - CH_2)_{n-1} - CH_2 - CCl_3 \longrightarrow Cl - CH_2 - (CH_2 - CH_2)_{n-1} - CH_2 - COOH$$

$$ClCH_2 - (CH_2 - CH_2)_{n-1}) - CH_2 - COOH \longrightarrow H_2N - (CH_2 - CH_2)_{n-1} - COOH;$$

n-poate varia în limite largi prin varierea condiţiilor de reacţie,cel mai important parametru fiind raportul etilenă: tetraclorură de carbon.

Reacţia de telomerizare, care decurge prin radicali liberi, este iniţiată de peroxizi [1, 2] şi azoizobutironitril, radiaţii γ [3, 4], carbonili metalici sau chiar metale [5, 6] sau etanol-amine [7] în prezenţa ionilor de cupru sau de fier.

Telomerizarea poate fi realizată în mai multe variante, discontinue sau continue în prezenţa sau absenţa unui mediu de reacţie (apă, alcool etc.).

În fig. VII.112 este reprezentată schema unei instalaţii continue de telomerizare [8]. Reactorul este o serpentină introdusă într-un vas cu apă la fierbere.

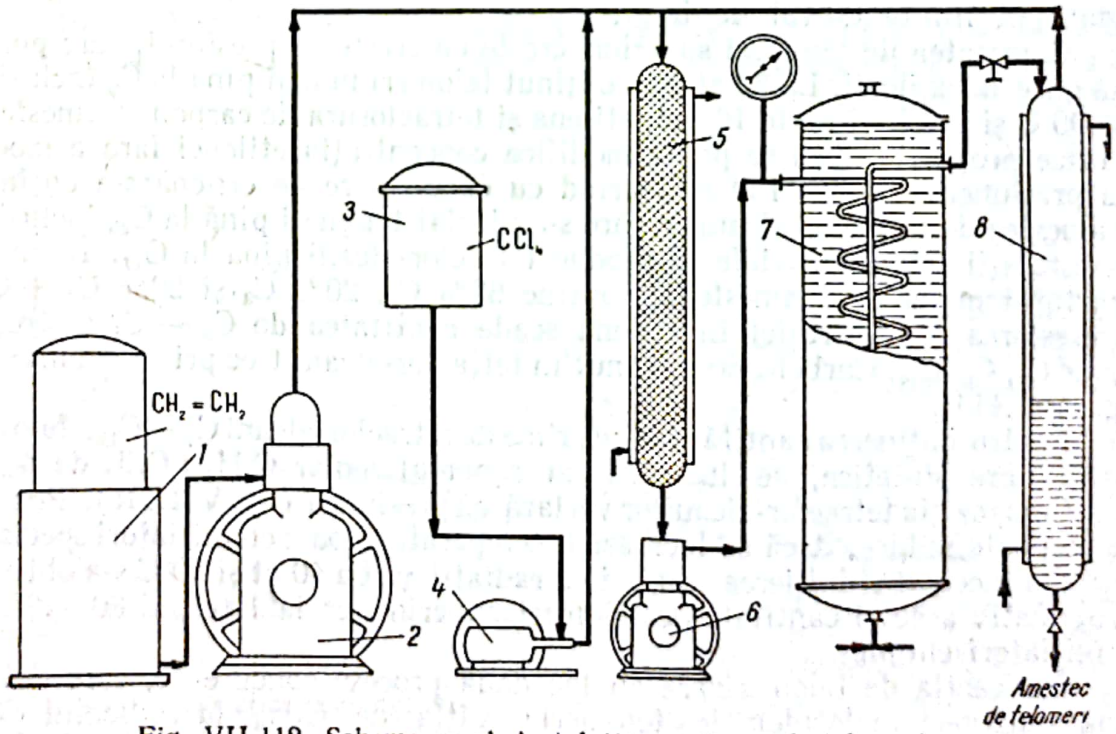


Fig. VII.112. Schema unei instalaţii continue de telomerizare:
1 — gazometru pentru etilenă; *2,6* — compresoare; *3* — rezervor pentru tetraclorură de carbon; *4* — pompă; *5* — amestecător-schimbător de căldură; *7* — reactor; *8* — separator.

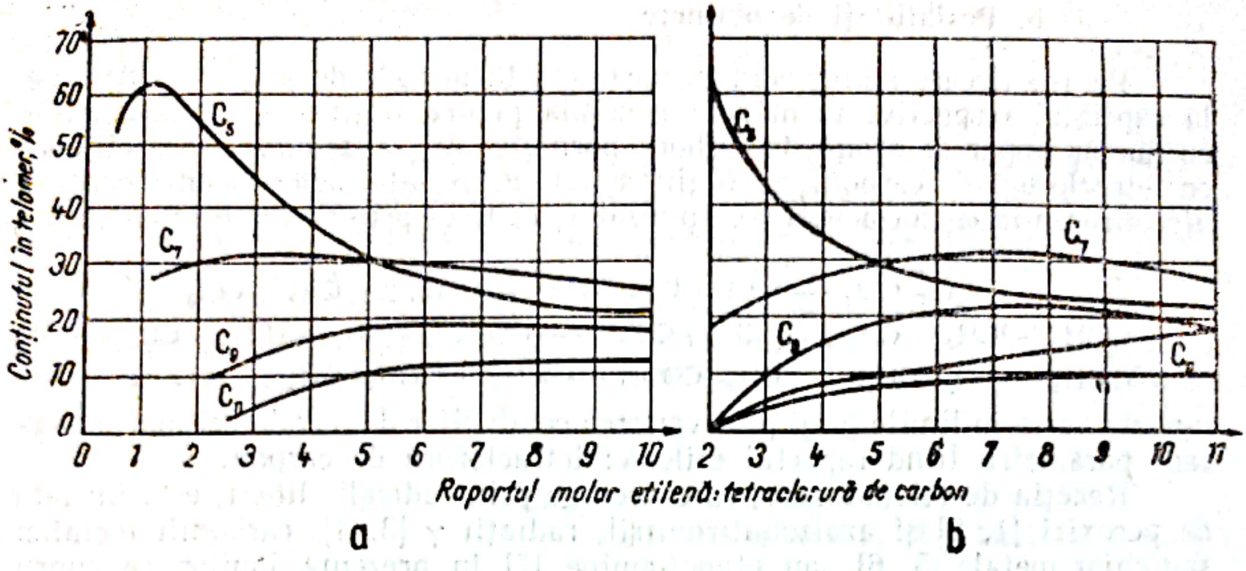


Fig. VII.113. Compoziţia amestecurilor de telomeri în funcţie de raportul molar etilenă: tetraclorură de carbon, cu diferiţi iniţiatori:
a — cu azo-izobutironitril; *b* — cu etanol-amină-clorură de cupru.

La telomerizare se formează amestecuri de telomeri cu mase moleculare diferite. În fig. VII.113 sînt reprezentate curbele de distribuţie pentru diferiţi telomeri. După cum reiese, compoziţia amestecului de telomeri poate fi reglată în limite destul de largi.

Cantitatea de telomeri superiori creşte cu creşterea presiunii, care poate însă duce la explozii. La 30 at s-au obţinut telomeri numai pînă la C_9 inclusiv. La 100°C şi presiuni peste 105 at, etilena şi tetraclorura de carbon se amestecă în orice proporţie, deci se poate modifica concentraţia etilenei fără a modifica presiunea. La sub 150 at lucrînd cu exces mare de etilenă s-a obţinut un amestec de tetraclor-alcani în care s-au izolat telomeri pînă la C_{25} inclusiv. În instalaţii semiindustriale se produc tetraclor-alcani pînă la C_{17}. În cazul raportului molar 1 : 1 amestecul conţine 60% C_5, 20% C_3 şi 20% $C_7 + C_9$. Cu creşterea concentraţiei în etilenă scade cantitatea de $C_3 - C_5$ şi creşte cea de C_7, C_9, C_{11}. Curbele de conţinut în tetraclor-alcani trec printr-un maxim (fig. VII.114).

Pentru obţinerea cantităţilor maxime de tetraclor-alcani $C_7 - C_{11}$, folosiţi pentru fibre sintetice, se lucrează cu raportul molar $C_2H_4 : CCl_4$ de 4 : 6.

Compoziţia tetraclor-alcanilor variază cu presiunea (fig. VII.115). Presiunea se poate reduce, dacă se lucrează la temperaturi joase cu iniţiatori speciali.

S-a încercat şi iniţierea reacţiei cu radiaţii γ. La 40 at şi 20°C s-a obţinut aproximativ aceeaşi cantitate de telomeri superiori ca la 100°C şi 80—100 at cu iniţiatori chimici.

În reacţia de telomerizare au loc două procese concurente, care determină lungimea moleculei de telomeri: adiţia de C_2H_4 la radicalul $CCl_3(CH_2 - CH_2)_4$ şi adiţia CCl_4 la acelaşi radical. Compoziţia amestecului depinde de raportul vitezelor de reacţie a celor două procese, respectiv concentraţia

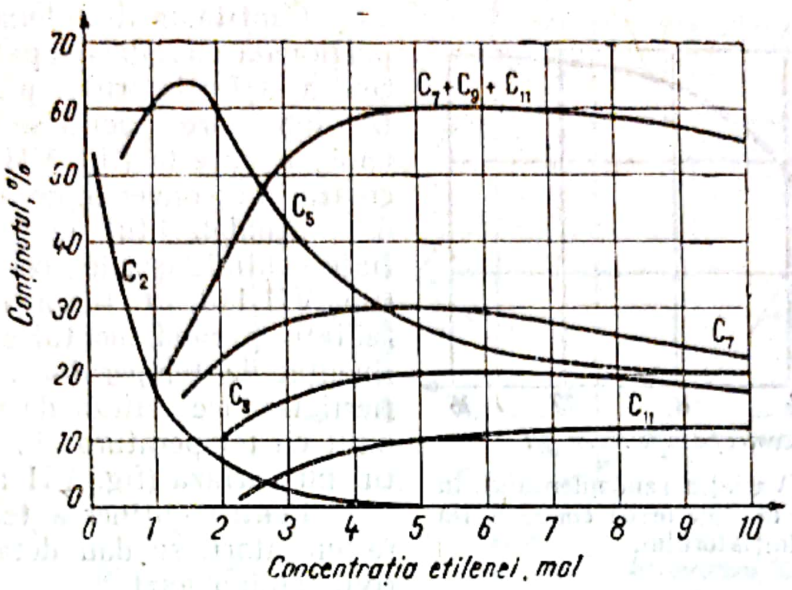


Fig. VII.114. Variaţia conţinutului în tetraclor-alcani în funcţie de concentraţia etilenei.

componentelor. La presiuni joase, cînd în tetraclorura de carbon se dizolvă o cantitate foarte mică de etilenă, se formează în special C_3. La exces mare de etilenă se formează telomeri superiori, dar chiar la un exces de 40 mol C_2H_4 şi la 150 at tot se mai formează aproximativ 3% C_5.

În fig. VII.116, este reprezentată conversia în timp a reacţiei la 150 at şi 100°C. Reacţia determinantă de viteză este scindarea iniţiatorului în radicali liberi.

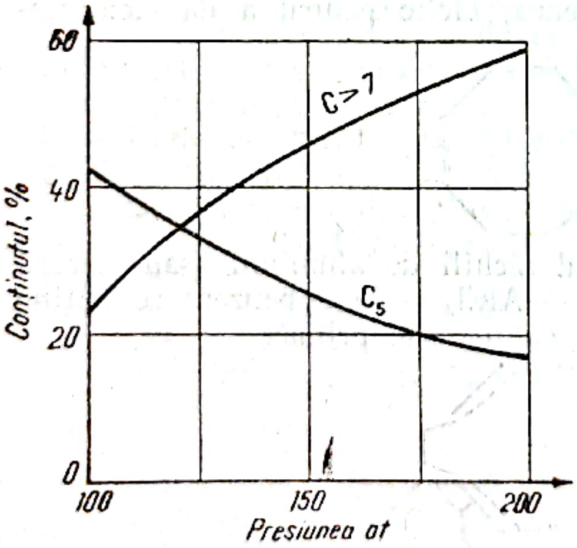


Fig. VII.115. Variaţia conţinutului în tetraclor-alcani în funcţie de presiune.

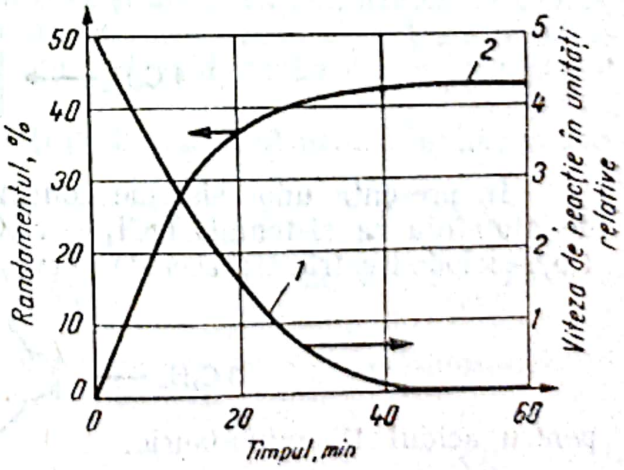


Fig. VII.116. Cinetica reacţiei de telomerizare la diferiţi timpi de reacţie:
1 — viteza de reacţie în unităţi relative; 2 — randamentul în telomeri, în %.

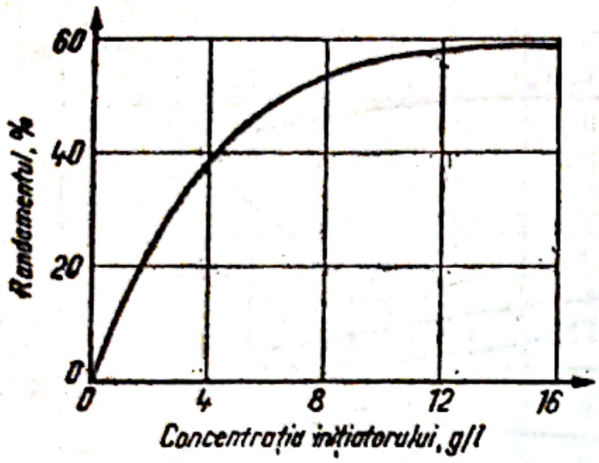


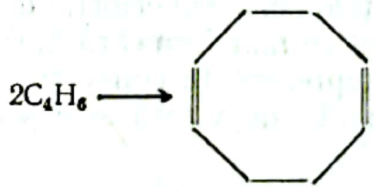
Fig. VII.117. Variaţia randamentului în tetraclor-alcani în funcţie de concentraţia iniţiatorului.

Cantitatea de telomeri este proporţională cu rădăcina pătrată din concentraţia iniţiatorului pînă la o limită, după care reacţia se încetineşte şi apoi se opreşte (fig. VII.117). Se lucrează la o conversie de 30—50%.

Randamentul telomerizării iniţiate chimic scade cu temperatura (fig. VII.118, *a*). În cazul iniţierii cu radiaţii γ, randamentul este puţin influenţat de temperatură. În cazul iniţierii termice, viteza de reacţie creşte mult cu temperatura, însă randamentul nu variază (fig. VII.118, *b*).

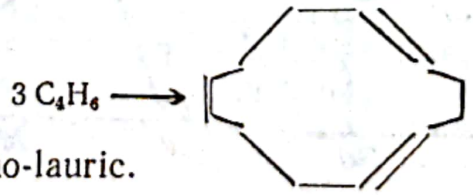
Pentru obţinerea telomerilor corespunzători, se dau detalii la respectivii amino-acizi.

Acizii 8-amino-caprilic şi 12-amino-lauric se obţin pornind de la butadienă care se poate ciclodimeriza sau ciclotrimeriza [9]. Dimerizarea are loc în prezenţă de carbonil de nichel la 100°C şi 3,5 at, cu tritolil-fosfat drept catalizator; se obţine 1,5-ciclooctadienă, care printr-o serie de transformări trece în acid 8-amino-capronic:



Acetilena polimerizează, de asemenea, ciclic pentru a da cicloocta-tetraenă, altă materie primă:

În prezenţa unor sisteme conţinînd alchili de aluminiu (sau clorură de aluminiu ca sistemul $TiCl_4$ — NaCl — $AlCl_3$ — Al — benzen) se obţine 1,5,9-ciclododecatriena; aceasta serveşte ca materie primă:



pentru acidul 12-amino-lauric.

1) Acidul 7-amino-oenantic şi derivaţii lui. Acidul 7-amino-oenantic este materia primă pentru poliamida tip 7, produsă pînă în prezent numai în cantităţi mici în scopuri tehnice.

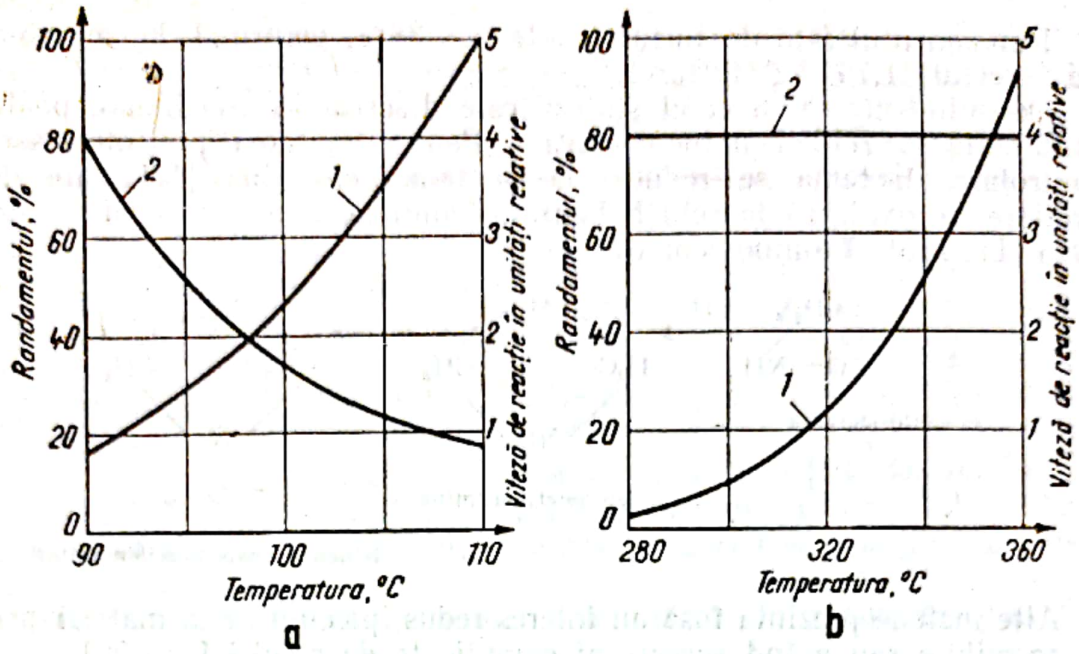


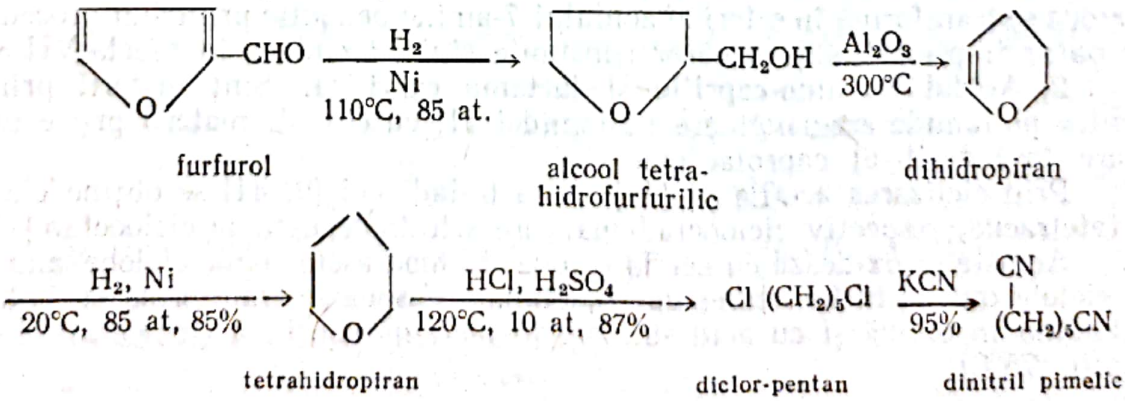
Fig. VII.118. Cinetica reacţiei de telomerizare la diferite temperaturi:
a — reacţii iniţiate; *b* — reacţii termice; *1* — viteza în unităţi relative; *2* — randamentul în telomeri, %.

Pentru producerea ei se foloseşte acidul 7-amino-oenantic [10], oenanto-lactama [11], sau esterii acidului 7-amino-oenantic [12].

Acidul 7-amino-oenantic. Acesta se poate prepara cu randamente bune prin telomerizarea etilenei cu tetraclorură de carbon. Tetraclor-heptanul se transformă în acid ω-clor-carboxilic şi apoi se aminează [8, 10], după modul descris la punctul anterior. Purificarea se efectuează prin neutralizare din apă. Acidul 7-amino-oenantic se topeşte la 195°C.

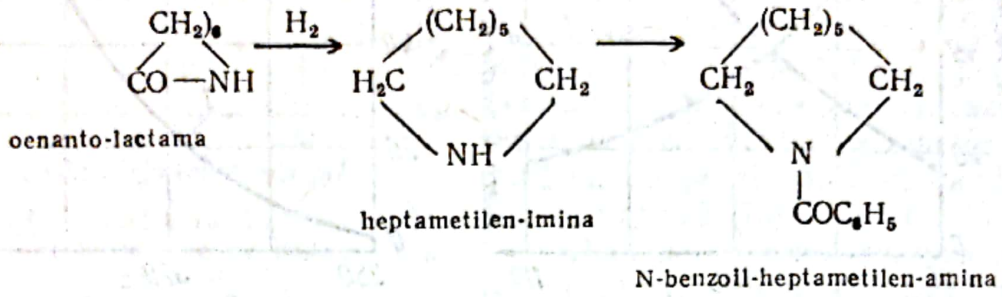
Altă metodă porneşte de la dinitrilul acidului pimelic, care poate fi hidrogenat în prezenţa amoniacului la 5 at şi 20°C, cu catalizator de cobalt-nichel pînă la nitrilul acidului 7-amino-oenantic. Acesta se transformă în acid 7-amino-oenantic prin hidroliză cu hidroxid de bariu, cu randament de 67% [13, 14].

Dinitrilul acidului pimelic se obţine din furfurol prin următoarea succesiune de reacţii [13—16]:



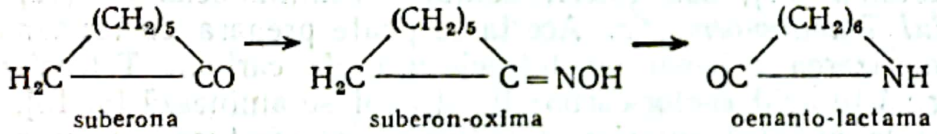
Randamentul faţă de furfurol este de 38%, pentru 1 kg amino-acid fiind necesar 1,75 kg furfurol.

Oenanto-lactama, a cărei sinteză este descrisă în continuare poate fi transformată în acid 7-amino-oenantic. Pentru evitarea policondensărilor necontrolate, lactama se reduce la heptametilen-imină [17], care după benzoilare se oxidează la acid N-benzoil-7-amino-oenantic şi apoi se hidrolizează la acid 7-amino-oenantic:



Alte metode prezintă însă un interes redus, plecînd de la materii prime greu accesibile sau avînd succesiuni complicate de reacţii [18—22].

Oenanto-lactama. Materia primă pentru oenanto-lactamă este suberona (cicloheptanona), care se transformă în oximă şi apoi în lactamă asemănător cu sinteza caprolactamei [14, 17, 19, 23, 24]:



Suberona se poate obţine pe mai multe căi;
— de la acid suberic [25—28];
— de la acid ricinoleic [29, 30];
— de la ciclohexanonă [31—39];
— de la butadienă şi acrilonitril.

Esterii acidului 7-amino-oenantic [12]. Materia primă este ciclohexanona, care se oxidează cu acid peracetic la ω-caprolactonă [10, 40]. Caprolactona se transformă în esteri ai acidului 7-amino-oenantic printr-un procedeu în patru trepte [41, 42], ai căror constante sînt prezentate în tabela VII.81.

2) **Acidul 8-amino-caprilic şi lactama caprilică.** Sînt materii prime pentru poliamide asemănătoare poliamidei 11, cu cost de materii prime mai mare însă decît al caprolactamei.

Prin ciclizarea acetilenei [43] sau a butadienei [9, 44] se obţine ciclooctatetraena, respectiv ciclooctadiena, care se hidrogenează la ciclooctan [45].

Aceasta se oxidează cu aer la cetonă, în mod asemănător ciclohexanului la ciclohexanonă în fabricarea caprolactamei. Cetona se transformă cu hidroxilamina în oximă şi cu acid sulfuric în lactamă caprilică (temperatura de topire 75°C).

Tabela VII.81

Constantele esterilor acidului 7-amino-oenantic

Esterul	Temperatura de fierbere °C/mmHg	Indicele de refracţie n_D^{20}	Pierderi la distilare prin polimerizare %	Stabilitatea la 20°C zile
Metilic	70/1	—	33	1 h
Etilic	70—81/1	1,4368	5—7	1—1,5
n-Propilic	70—80/0,5	—	5	2
n-Butilic	85—90/0,4	1,4396	0,5	7
2-Etil-butilic	104—106/0,4	1,4442	—	6
Ciclohexilic	110—115/0,5	—	4,5	8
1-Fenil-etilic	145—155/0,4	1,4076	20	6
2-Etil-hexilic	—	—	—	10

Ciclooctanul poate fi tratat cu clorură de nitrozil [46—48] sau cu amestecuri de clor-oxid de azot [44] sub iradiere cu radiaţii ultraviolete. Se formează direct clorhidratul oximei, care poate suferi transpoziţia sub acţiunea acidului sulfuric [14].

Dintre celelalte metode numai cea bazată pe reducerea dinitrilului acidului suberic poate prezenta interes [49].

3) **Acidul 9-amino-pelargonic.** Aceasta constituie materia primă pentru fibra poliamidică Azelan (Japonia).

Procedeul tehnic pentru obţinerea sa este ozonoliza acidului oleic [50—52] prin care se obţine acidul formil-caprilic. Aminarea reductivă conduce cu randamente bune la acidul 9-amino-pelargonic. Sînt necesare debuşeuri pentru aldehida nonilică.

Telomerizarea etilenei cu tetraclorură de carbon, după procedeul asemănător celui pentru acid amino-undecanoic şi amino-oenantic, duce la randamente bune la acid 9-amino-pelargonic.

Alte procedee bazate pe acid oleic sau acid sebacic sînt descrise în literatura de specialitate [49].

4) **Acidul 11-amino-undecanoic.** Poliamida 11 (Rilsan) apărută în anul 1949, şi produsă industrial din anul 1955 se obţine prin policondensarea acidului 11-amino-undecanoic.

Sinteza materiei prim etrece prin următoarea succesiune de reacţii [53]:

$$\text{Acid ricinoleic} \xrightarrow{CH_3OH} \underset{\text{I}}{H_3C-(CH_2)_5-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOCH_3}$$

ricinoleat de metil

$$\text{I} \longrightarrow \underset{\text{II}}{H_2C=CH-(CH_2)_8-COOCH_3} + H_3C-(CH_2)_5-CHO$$

Esterul metilic al acidului undecilenic — oenantal (heptanal)

$$\text{II} \longrightarrow H_2C=CH-(CH_2)_8-COOH \xrightarrow{HBr} \underset{\text{III}}{Br-CH_2(CH_2)_9COOH}$$

acid undecilenic — acid 11-brom-undecanoic

$$\text{III} \longrightarrow H_2N-CH_2-(CH_2)_9-COOH$$

acid 11-amino-undecanoic

Pentru obţinerea acidului undecilenic materia primă o constituie acidul ricinoleic, trigliceridă mixtă a acizilor ricinoleic, oleic, palmitic, stearic, şi dioxistearic, cu conţinut de 80—95% acid ricinoleic. Supus metanolizei trece în ricinoleatul de metil, care este supus pirolizei la circa 550°C; piroliza directă a uleiului de ricin dă randamente mici în acid undecilenic.

Acidul ricinoleic, componenta principală a uleiului de ricin, se descompune prin piroliză în heptaldehidă şi acid undecilenic. Descompunerea decurge prin formarea unui intermediar ciclic [54, 55].

Scindarea are loc în cursul vaporizării. Vaporii sînt rapid condensaţi pentru a stabiliza produşii, în special heptanalul. Randamentele în acid undecilenic ating 75%. Ricinoleatul de metil trebuie adus cît se poate de repede la temperatura de scindare, pentru a reduce deshidratarea la linoleat de metil care apare la 300°C. Peste 500°C, viteza de scindare este mult mai mare decît cea de deshidratare [56].

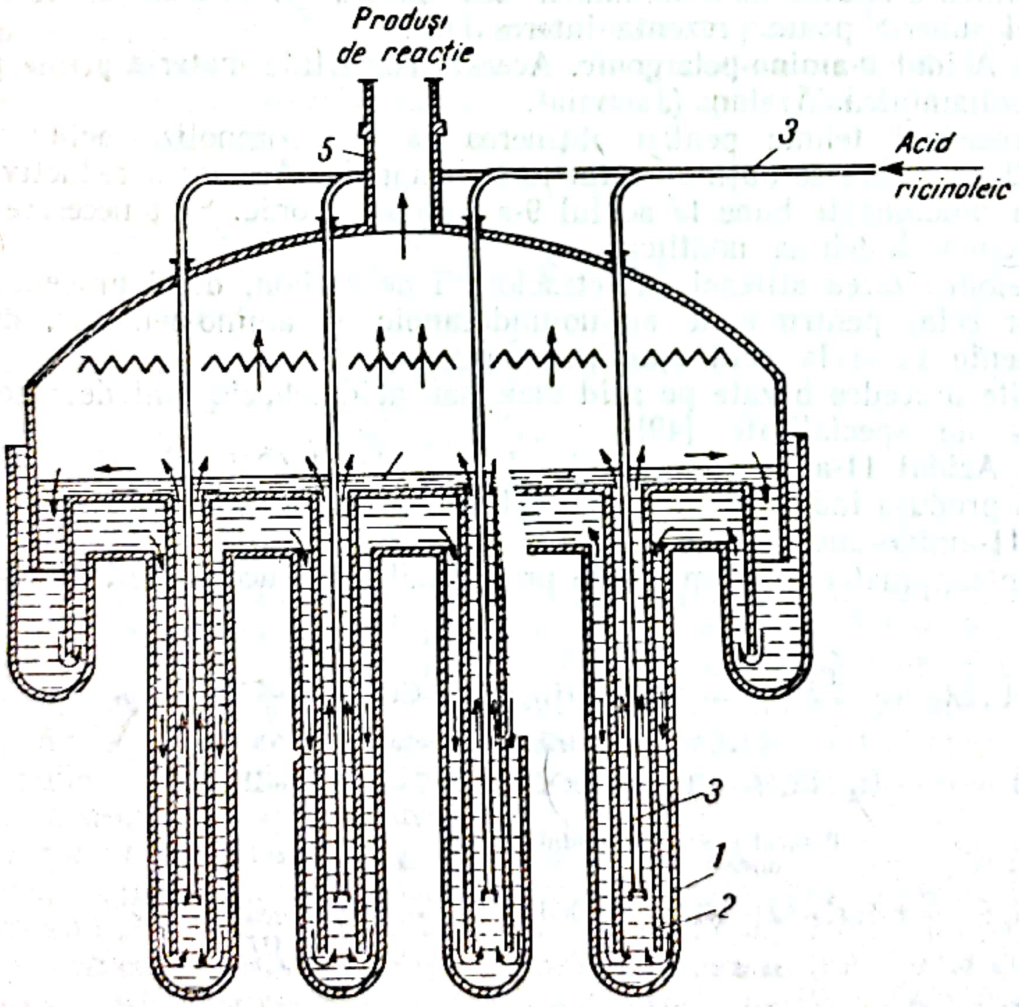


Fig. VII.119. Schema reactorului pentru scindarea acidului ricinoleic.

Aparatura [57] constă dintr-un fascicul de ţevi dispuse concentric, umplute cu plumb topit încălzit la 550°C. Ricinoleatul de metil se introduce prin tubul *3* (fig. VII.119) în care se încălzeşte. În momentul în care intră în contact cu plumbul, se evaporă şi urcă, amestecat cu plumb topit, în tubul *2*, care constituie camera de reacţie. Cum amestecul este mai uşor decît metalul topit care se găseşte între tuburile *1* şi *2*, plumbul curge în tubul *2* de jos în sus, iar în spaţiul inelar exterior, de sus în jos, ceea ce asigură un bun schimb de căldură şi protejează camera de reacţie împotriva supraîncălzirilor. Amestecul de vapori şi de plumb topit se separă pe placă, vaporii organici sînt colectaţi prin tubul *3*, iar plumbul se reîntoarce.

Piroliza în prezenţa vaporilor de apă [58], care servesc ca agenţi de transfer termic şi inhibă deshidratarea, permite efectuarea reacţiei în instalaţii de cracare, de tipul celor utilizate la cracarea ţiţeiului, cu randamente mai bune.

Pentru obţinerea acidului 11-brom-undecanoic, esterul metilic al acidului undecilenic se hidrolizează la acid, la care se adiţionează acid bromhidric în prezenţa oxigenului [59—60]. Pentru ca adiţia bromului să decurgă în special în poziţia 11, după un mecanism radicalic, se lucrează în soluţii diluate în dizolvanţi nepolari, cu exces de acid bromhidric, cu reactanţi cît mai puri. Reacţia se execută în prezenţa oxigenului molecular şi nu a peroxizilor care duc la formarea de brom.

Sinteza tehnică decurge după cum urmează: o soluţie de acid undecilenic în amestec de benzen şi toluen răcit la —10°C curge printr-un turn umplut cu inele. În contracurent se transmite acid bromhidric şi aer. Reacţia are loc într-o zonă îngustă a coloanei, în care temperatura urcă la 30°C. Randamentele ating 95—97% [61—64].

În final, acidul 11-amino-undecanoic se obţine prin acţiunea amoniacului asupra acidului 11-brom-undecanoic [65], reacţie generală a ω-haloacizilor, în care halogenul este legat de un carbon primar [66]. Se lucrează cu amoniac apos, la circa 20°C şi în fază eterogenă.

Acidul brom-undecanoic formează în mediul amoniacal apos sarea de amoniu, din care numai o mică parte este solubilă la temperatură joasă.

Din sarea dizolvată se formează prin amonoliză acid 11-amino-undecanoic care precipită, evitîndu-se formarea de acid amino-diundecanoic. Pe măsură ce faza apoasă sărăceşte în acid brom-undecanoic, noi cantităţi trec în soluţie sub formă de sare de amoniu.

Acidul 10-brom-undecanoic, avînd un halogen legat la atomul de carbon secundar, nu dă amino-acid în aceste condiţii, permiţînd lucrul cu acid brut.

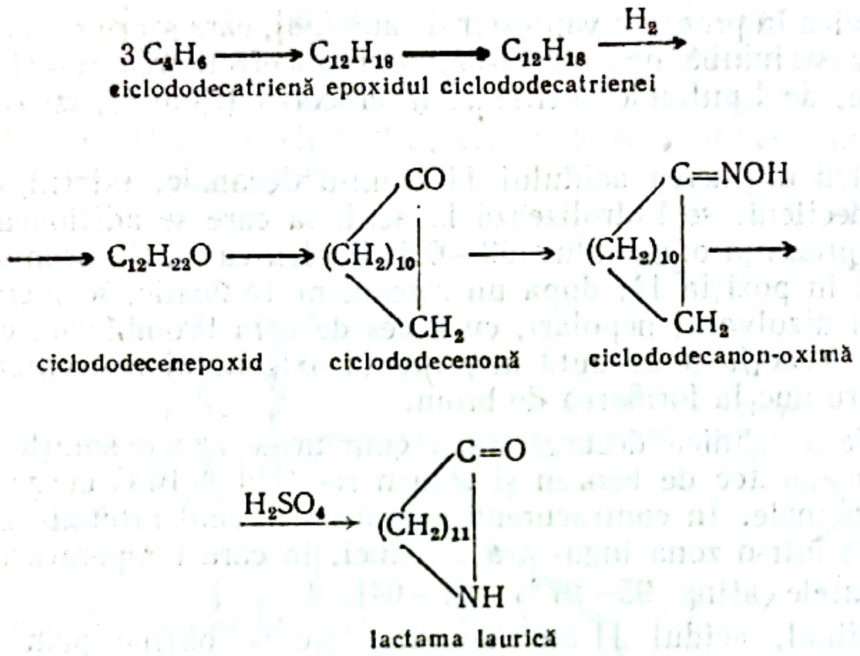
Pentru obţinerea acidului 11-amino-undecanoic se mai cunosc şi alte sinteze [67].

Pentru obţinerea unei poliamide asemănătoare tipului 11, avînd însă o temperatură de topire cu 10°C mai joasă, se pleacă de la acidul 12-aminolauric şi lactama laurică corespunzătoare; preţul de cost este superior capro-

lactamei dar faţă de acidul 11-amino-undecanoic este mai stabil datorită bazei petrochimice.

Pentru obţinerea lactamei laurice sînt posibile mai multe căi [68—74], una fiind descrisă în continuare [69].

Trimerul ciclic al butadienei se epoxidează cu acid peracetic sau peracetatul acetaldehidei; epoxidul se hidrogenează şi se rearanjează în cetonă cu iodură de magneziu [70, 71]. Cetona oximată se transpune în lactamă ca şi în cazul caprolactamei:



f. Metode de analiză

Atît acidul 7-amino-oenantic cît şi ceilalţi ω-amino-acizi pot fi analizaţi prin cromatografie pe hîrtie combinată cu electroforeză [75].

BIBLIOGRAFIE

1. *Karapetian, I. A., Piciughina, L. A.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 3, 1957, p. 114.
2. *Nesmeianov, A. N., Freidlina, R. H., Zaharin. L. H.* Quart. Rev., 10, 1960, p. 330.
3. *David, G., Gosselain, P. A.* Tetrahedron, 18 1962, p. 631.
4. *Takehisa, M., Yasumoto, N., Hosaka, J.* J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 65, 1962, p. 53.
5. *Nesmeianov, A. N., Freidlina, R. H.* Tetrahedron, 18, 1962, p. 65.
6. Brev. englez 803 463/1958.

7. *Asscher, M., Levy, E., Rosin, B., Vofsi, D.* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **2**, 1963, p. 121.
8. *Freidlina, R. H., Karapetian, S. A.* Telomerizaţia i novîe Sinteticeskie materialî, Moscova, Izdat. Akad. Nauk S.S.S.R., 1961.
9. *Müller, H., Wittenberg, D., Seibt, H., Scharf, E.* Angew. Chem., **77**, 1965, p. 319.
10. *Nesmeianov, A. N.* Chem. Techn., **9**, 1957, p. 139.
11. *Schaaf, S.* Faserforsch u. Textiltehn., **10**, 1959, p. 328.
12. *Horn, C. F., Freure, B. T., Wineyard, H., Decker, H. J.* Angew. Chem., **74**, 1962, p. 531.
13. *Mandrasova, F. M., Strepiheev, A. A.* Him. Volokna, nr. 4, 1959, p. 5.
14. *Coffman, D. D., Cox, N., Martin, E, Mochel, W., Van Natta, F.* J. Polymer Sci., **3**, 1948, p. 85.
15. *Cass, O.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 215.
16. *Jones, D., Taylor, A.* Quart. Rev., **4**, 1950, p. 195.
17. *Ruzicka, L., Koblet, M., Häjliger, O., Prelog, V.* Helv. Chim. Acta, **32**, 1949, p. 544.
18. *Zemplen, G., Csuros, Z.* Berichte, **62**, 1929, p. 2 118.
19. *Müller, A., Bleier, P.* Monatsh, **56**, 1930, p. 321.
20. *Schultz, M.* J. Amer. Chem. Soc., **69**. 1947, p. 1056.
21. *Bogdanov, M. N.* J. Obsc. Him. **26**, 1956. p. 2 786.
22. Brev. amer. 2 777 870/1957; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12 966.
23. Brev. amer. 2 579 851/1951.
24. *Schmidt, R.* Kunststoffe, **3**, 1956, p. 165.
25. *Blomquist, A., Spencer, R.* J. Amer. Chem. Soc., **70**,1948, p. 30.
26. *Ziegler, K., Eberle, H., Ohlinger, H.* Ann., **504**, 1933, p. 120.
27. *Ruzicka, L., Brugger, W., Pfeiffer, M., Schintz, H., Stoll, M.* Helv. Chim. Acta, **9**, 1926, p. 515.
28. *Nagel, J.* J. Chem. Soc., 1929, p. 721.
29. *Ruzicka, L., Brugger, W.* Helv. Chim. Acta, **9**, 1926, p. 339.
30. *Mousseron, M., Richard, R., Winternizt, F., Combe, G.* Bull. Inst. Chim. France. **1946**, p. 643.
31. *Billimaria, I., Madagan, N.* J. Chem. Soc., **1951**, p. 3 067.
32. *Tchoubar, B.* Comp. rend. Acad. Sci., **212**, 1941, p. 195.
33. *Stevens, C., Furkas, E.* J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 618.
34. *Dauben, H., Ringold, G., Wade, R., Anderson, A.* J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1961, p. 2 359.
35. *Backer, H., Van der Bij,* J. Rec. Trav. Chim. (Pays Bas), **62**, 1943, p. 561.
36. *Kohler, E., Tichler, M., Patter, H., Tompson, H.* J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 1 058
37. *Masettig, E., Burger, A.* J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 3 460.
38. Brev. germ. 579 309/1941; Chem. Abstr., **37**, 1943, p. 4 546.
39. *Tiffeneau, M., Weill, P., Tchoubar, B.* Comp. rend. Acad. Sci , **205**, 1937, p. 54.
40. *Starcher, P. S., Phillips, B.* J. Amer. Chem. Soc., **80**. 1958, p. 4 079.
41. Brev. amer. 2 839 576/1959.
42. Brev. franc. 1 210 137/1959.
43. *Reppe, W., Schlichtung, O., Klager, K., Toepel, T.* Ann., **560**, 1948, p. 1.
44. *Ziegler, K., Wilms, W.* Angew. Chem., **59**, 1947, p. 177.
45. *Dachs, K., Schwarz, E.* Angew. Chem., **74**, 1962, p. 540.
46. *Nylor, M. A., Anderson. A.W.* J. Org. Chem., **18**, 1953, p. 115.
47. *Yto, Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 1956, p. 227.
48. *Wartello, V., Lametre, G., Capera, G., Giollitti, V.* Chimie et Industrie, **38**, 1956, p. 932.
49. Literatură mai veche. *Beer, A. A.* În: Sovremennîe metodî sinteza monomerov dlia Gheteroţepnîe voloknoobrazuinscih polimerov. Moscova, VINITI, 1961.
50. Brev. japonez 4 117/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 16 522.
51. Brev. franc. 1 093 821/1955.
52. Brev. franc. 1 093 822/1955.
53. *Genas, M.* Angew. Chem., **74**, 1962, p. 863.
54. *Arnold, R. T. Smolinski, G.* J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 6 443.
55. *Arnold, R. T.* J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 129.
56. Brev. franc. 952 985/1959.
57. Brev. franc. 984 551/1951.

Scanned with OKEN Scanner

58. Brev. franc. 1 120 247/1956.
59. *Schmith, J. C.* J. Chem. Soc. **132**, 1933, p. 447.
60. *Schmith, J. C.* J. Chem. Soc., 1934, p. 435; 1935, p. 1 572.
61. Brev. franc. 951 932/1949.
62. Brev. englez 658 758/1951; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 604.
63. Brev. amer. 2 772 302/1956.
64. Brev. englez 740 720/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 155.
65. Brev. franc. 928 265/1944.
66. Brev. franc. 988 699/1949.
67. *Roe, E., Severn, D.* J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 5 408.
68. *Wilke, G.* J. Polymer Sci., **38**, 1959, p. 45.
69. *Franke, W., Müller, K.* Chem. Ing. Techn., **36**, 1964, p. 960.
70. Brev. germ. 1 075 601/1960.
71. Brev. germ. 1 085 601/1961.
72. *Baskirov, A. N. Kamzolkin, V. V., Sokova, K. M., Andreeva, T. P. Korneva, V. V.-Zaharkin, L. I.* Neftehimia, **1**, 1961, p. 527.
73. Brev. germ. 1 079 036/1960.
74. Brev. gernm. 1 060 850/1958.
75. *Derminot, J., Baures, M.* Bull. Inst. France Pétrole, **17**, 1963, p. 589.

9. IZOCIANAŢI

a. Generalităţi

Di- şi triizocianaţii sînt utilizaţi în sinteza poliuretanilor pentru obţinerea de spume rigide şi flexibile, şi lacuri. Izocianaţii reprezintă 30—40% greut. şi 45—50% din costul unităţii de greutate de spumă.

Poliuretanii cunosc o puternică dezvoltare, cu utilizări crescînde în domeniul izolaţiilor termice şi fonice în construcţii, în industria mijloacelor de transport (izolaţii, confecţionarea de scaune, saltele etc.), în domeniul confecţiilor, al acoperirilor de protecţie, al elastomerilor etc.

Alte utilizări, în afara domeniului macromolecular, cuprind: sinteze de tananţi, antidăunători, produse farmaceutice etc., reprezentînd 2—7% din volumul producţiei [1].

Tabela VII.82

Producţia de toluilendiizocianaţi în S.U.A.

Anul	Producţia, t
1955	450
1957	4 500
1958	6 300
1959	14 000
1960	19 500
1961	25 000
1965	65 000

Tabela VII.83

Capacităţile de producţie a di- şi triizocianaţilor între anii 1964—1965, în cîteva ţări

Ţara producătoare	Capacitatea, t
S.U.A.	131 200
Anglia	23 500
R.F.G.	16 000
Franţa	5 500
Japonia	16 200
Canada	4 500

Producţia de di- şi triizocianaţi cunoaşte o creştere continuă, ilustrată de cifrele din tabela VII. 82 care se referă la toluilen-diizocianat; diizocianatul are tonajul cel mai mare. În tabela VII.83 se prezintă cîteva date privind capacităţile de producţie în diferite ţări.

Fabricarea de izocianaţi presupune existenţa ca materii prime a poliaminelor corespunzătoare, a fosgenului şi a *o*-diclor-benzenului.

b. Posibilităţi de obţinere

Principala metodă de sinteză a izocianaţilor este fosgenarea aminelor sau a clorhidraţilor aminelor corespunzătoare:

$$2\,RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNHCOCl + RNH_2 \cdot HCl$$

$$RNHCOCl \longrightarrow R{-}NCO + HCl$$

Procedeul este aplicabil discontinuu la toate mono-,di- şi poliamine. Se lucrează în două trepte, prima fiind fosgenarea la rece.

Se obţine o suspensie de clorură de carbamil, care se supune fosgenării la cald cu fosgen proaspăt în exces, iar clorura se descompune cu formare de izocianat; excesul de fosgen împiedică formarea de uree disubstituită, principalul produs secundar şi a cărei formare se pare că este catalizată de metale:

$$RNHCOCl + H_2NR \longrightarrow RNHCONHR + HCl$$

În unele variante se şi izolează prin concentrare clorura de carbamil [2].

În mod asemănător se obţin izocianaţii din clorhidraţi aminelor. În cazul bazelor tari, alifatice, aril-alifatice sau hidroaromatice, se pot fosgena sărurile acizilor carbamici:

$$H_2N - R - NH_2 + CO_2 \longrightarrow {}^{-}OOC - \underset{I}{NH} - R - NH_3^{+}$$

$$I + COCl_2 \longrightarrow ClCONH - \underset{II}{R} - NH_2 \cdot HCl + CO_2$$

$$II + COCl_2 \longrightarrow OCN - R - NCO + 4\,HCl$$

Succesiunea de reacţii constă în carbonatarea diaminei în dizolvant la 80—90°C cu bioxid de carbon uscat, răcire la 0°C urmată de fosgenare la temperatură joasă şi apoi încălzire la temperatură înaltă, cu fosgenare concomitentă.

Se mai obţin di- sau triizocianaţi prin numeroase alte reacţii, care nu s-au extins însă în industrie [3—18].

c. Tehnologie

Metoda industrială principală de obţinere a izocianaţilor este fosgenarea aminelor fie sub formă de baze libere fie sub formă de clorhidraţi. La rîndul său, fosgenarea bazelor libere se poate efectua în fază lichidă, la presiune atmosferică sau înaltă sau în fază de vapori.

Scanned with OKEN Scanner

Obţinerea izocianaţilor cu utilizări industriale face obiectul unei abundente literaturi de brevete, fiecare producător elaborînd pentru acelaşi produs variante proprii.

Materiile prime sînt aminele, cu o puritate de peste 99%, distilate proaspăt pentru a fi lipsite de produşi de oxidare şi răşini care ar putea colora produsul finit. De asemenea, aminele trebuie să aibă o umiditate cît mai mică, sub 0,2% (preferabil nulă), pentru a nu descompune fosgenul sau izocianatul format.

Dizolvanţii uzuali sînt hidrocarburile aromatice clorurate, în special *o*-diclor-benzen, cu temperatură înaltă de fierbere pentru a permite o viteză mare de reacţie şi cu temperatură joasă de congelare, recuperarea fosgenului în exces efectuîndu-se prin absorbţie în dizolvant răcit.

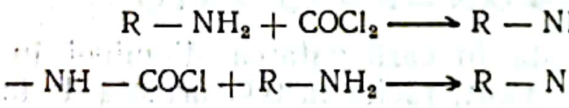
Dacă proprietăţile fizice ale izocianatului sintetizat nu permit o separare comodă a *o*-diclor-benzenului, se alege ca dizolvant altă substanţă stabilă şi inertă, eventual chiar izocianatul care se prepară [19].

Sinteza constă în contactarea — în sistem discontinuu sau continuu — a soluţiei de amină în dizolvant sau a suspensiei de clorhidrat de amină cu fosgenul în exces.

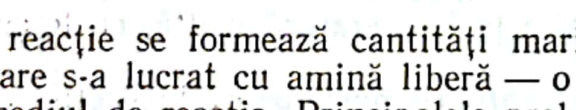
Temperatura de reacţie influenţează relativ puţin desfăşurarea ei în cele două trepte; o presiune mărită are un efect pozitiv datorită creşterii concentraţiei fosgenului în dizolvant dar pericolul legat de scăpări creşte.

Factorul principal care controlează desfăşurarea reacţiei pare a fi transferul de masă, problema principală fiind dispersia şi amestecarea intimă a celor două componente, intermediarii — clorura de carbamil, clorhidratul aminei — avînd o solubilitate mică în dizolvanţii folosiţi. Ca atare este posibilă, în condiţii de amestecare intimă, realizarea reacţiei cu timpi foarte scurţi de contact.

Este necesar un exces de fosgen pentru a evita reacţia clorurii de carbamil intermediare cu amina nereacţionată, cu formare de uree disubstituită:



$$R-NH_2 + COCl_2 \longrightarrow R-NH-COCl + HCl$$



$$R-NH-COCl + R-NH_2 \longrightarrow R-NH-CO-NH-R + HCl$$

Din reacţie se formează cantităţi mari de acid clorhidric care — în cazul în care s-a lucrat cu amină liberă — o transformă în clorhidrat, insolubil în mediul de reacţie. Principalele probleme tehnice ale sintezei izocianaţilor le constituie vehicularea suspensiei de clorhidrat de amină şi contactarea eficientă a acestei suspensii cu fosgenul.

În sistem continuu se lucrează cu pompe de construcţii speciale, eventual cu melc care împinge suspensia prin dispozitive speciale, ce asigură o dispersare a clorhidratului de amină.

Astfel de dispozitive sînt prezentate în fig. VII.120 [20]. În dispozitivul din fig. VII.120, *a*, una dintre componente este alimentată printr-o conductă în formă de elice din care pătrunde într-o cameră conică în care ca-

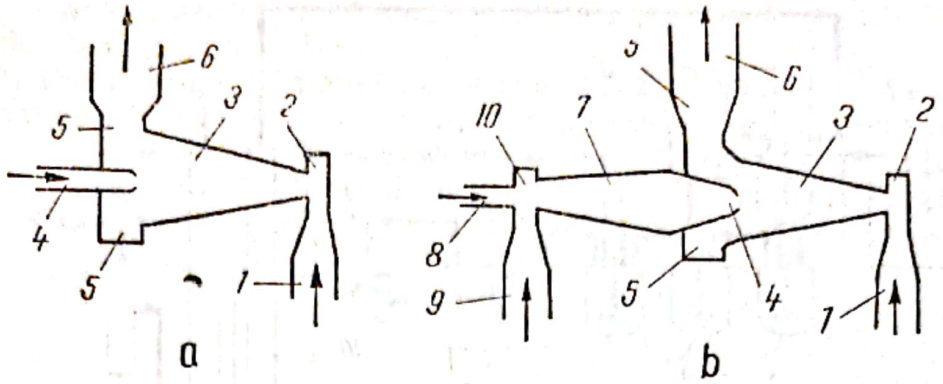


Fig. VII.120. Schema unor dispozitive de amestecare:
a — cu o zonă de amestecare: *1* — intrarea unei componente; *2* — elice de intrare; *3* — cameră conică; *4* — conductă pentru introducerea celei de a doua componente; *5* — elice de ieşire; *6* — cameră de reacţie; *b* — cu două zone de reacţie; *1* — intrarea unei componente; *2* — elice de intrare; *3,7* — camere conice; *4* — intrarea produsului preamestecat; *5* — elice de ieşire; *6* — cameră de reacţie; *8* — intrarea suplimentară a primei componente; *9* — intrarea celei de a doua componente; *10* — elice de amestecare.

pătă o mişcare de rotaţie, dînd naştere unui vîrtej. A doua componentă este alimentată în mijlocul vîrtejului, sub presiune, asigurîndu-se o bună amestecare.

După saturare cu soluţie de fosgen, amestecul este trecut în contracurent prin turnuri de presiune, în care se introduce fosgen gazos pentru a menţine excesul necesar. Alte variante trec sistemul polifazic: suspensie de clorhidrat în dizolvant — fosgen printr-o zonă de temperatură înaltă (200—300°C) pentru un timp suficient pentru desăvîrşirea reacţiei.

În sistem discontinuu, reacţia se execută în două trepte: după saturarea cu fosgen la rece, se încălzeşte amestecul sub presiune.

Produsul de reacţie este degazat, eventual sub vid la rece, iar soluţia de izocianat în dizolvant se distilă succesiv, separîndu-se izocianatul care se redistilă, iar dizolvantul din care s-au îndepărtat răşinile se recirculă.

Din sinteza izocianaţilor rezultă cantităţi mari de acid clorhidric pur, uscat, utilizabil de exemplu la fabricarea clorurii de vinil etc. Ca atare, fabricile de izocianaţi se încadrează în complexe care folosesc acidul clorhidric.

În cele ce urmează aceste principii generale sînt ilustrate de fabricarea cîtorva izocianaţi.

1) Fabricarea hexametilen-diizocianatului. În general, se fabrică cantităţi mici de diizocianaţi alifatici, principalul produs, hexametilen-diizocianatul utilizat la obţinerea unor elastomeri, prezentînd o toxicitate mare. Sinteza sa, decurgînd prin fosgenarea aminei carbonatate după reacţia:

$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + CO_2 \longrightarrow {}^{-}OOC-HN-(CH_2)_6-NH_3^{+} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{2\,COCl_2} OCN-(CH_2)_6-NCO + CO_2 + 4\,HCl$$

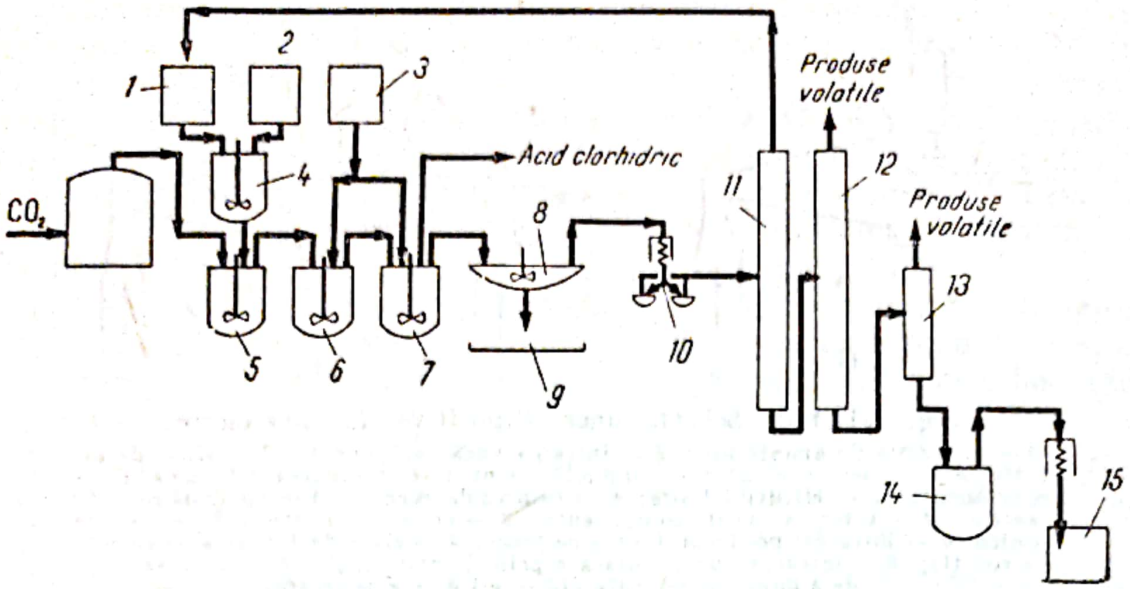


Fig. VII.121. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a hexametilen-diizocianatului:

1 — rezervor pentru *o*-diclor-benzen; *2* — rezervor pentru hexametilen-diamină; *3* — rezervor pentru fosgen; *4* — vas de amestec; *5* — vas de carbonatare; *6*, *7* — vas de fosgenare; *8* — vas pentru separarea reziduurilor nevolatile; *9* — vas pentru colectarea reziduurilor; *10* — evaporatoare; *11* — coloană pentru recuperarea dizolvantului; *12* — coloană pentru îndepărtarea produselor volatile; *13* — coloană pentru obţinerea diizocianatului pur; *14* — vas pentru colectarea diizocianatului; *15* — rezervor de depozitare.

porneşte de la hexametilen-diamină. Schema unei instalaţii este reprezentată în fig. VII.121 [21].

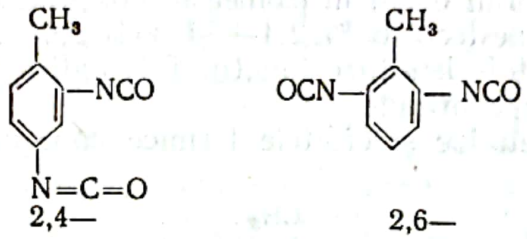
Într-un vas de dizolvare, se introduce amina într-o cantitate de patru ori mai mare decît de diclor-benzen. Soluţia se trece în vasul de carbonatare în care la 40°C sub agitare se introduce bioxid de carbon. Temperatura creşte la 70°C; reacţia durează 6 h. Suspensia de amină carbonatată se trece în vasul de fosgenare în care la —5°C se introduce fosgen, gazos sau lichid. După 12 h de reacţie se trece în vasul în care are loc a doua treaptă de fosgenare, la cald, care mai conţine o nouă cantitate de dizolvant; la 70°C se introduce fosgen proaspăt. După 4 h, temperatura se ridică la 150°C şi în decurs de 15 h se formează hexametilen-diizocianat. Acesta, după barbotare de gaz inert, pentru desorbţia acidului clorhidric se trece la o primă distilare în vid într-un vas special care îl separă de părţile nevolatile polimere. Izocianatul se distilă continuu în trei coloane, primele de mare eficacitate, de 12 m înălţime şi raport diametru: înălţime 30, umplute cu inele. În prima şi în a doua coloană se recuperează dizolvantul; în final, hexametilen-diizocianatul cules drept cap se distilă încă o dată sub vid, la 130°C sub 10 mm Hg. Randamentul este de 75—88%. Aparatura este confecţionată din oţel inoxidabil.

În alte variante se fosgenează în două trepte, prima la 30°C iar a doua la 180°C în hidrocarburi, clorhidratul hexametilen-diaminei [22, 23], eventual în prezenţa unei cloruri metalice [24]. În mod asemănător se realizează sub presiune fosgenarea aminei libere [25, 26]. Pentru reacţia în fază de vapori, la 280—300°C, în prezenţă de toluen s-a obţinut un randament de 80%.

Se mai menţionează fosgenarea tetrametilen-diaminei [27] şi a 1,4-ciclohexan-diaminei [28].

2) Fabricarea diizocianaţilor aromatici. Din gama largă a diizocianaţilor aromatici fabricaţi, principalul este toluilen-diizocianatul. Din acesta se pot obţine spume de la rigide la elastice, cu bune proprietăţi mecanice de izolaţie şi de stabilitate chimică. De aceea, toluilen-diizocianaţii au cea mai mare pondere în producţia de izocianaţi şi pentru obţinerea lor au fost elaborate numeroase variante.

Se prepară următoarele sortimente de toluilen-diizocianaţi:



— cu raport izomeric 2,4 : 2,6; în proporţie de 80 : 20;
— cu raport izomeric 2,4 : 2,6; în proporţie de 65 : 35;
— cu 100% izomer 2,4.

Condiţiile de calitate pentru toluilen-diamină sînt date în tabela VII. 84, inclusiv condiţiile de calitate ale dizolvantului *o*-diclor-benzen.

Materia primă, toluilen-diamina, trebuie să îndeplinească condiţii severe de calitate în ce priveşte raportul compoziţiei izomerice, admiţîndu-se

Tabela VII.84

Condiţiile de calitate pentru materiile prime

Produsul şi condiţia	Valoarea
Toluilen-diamină:	
Puritatea, % greut. min.	99,2
Temperatura de congelare [1]), °C	94,2—96,3
Substanţe insolubile în apă, % max.	0,2
Umiditatea	absentă
Raportul izomeric 2,4 : 2,6, %	80 : 20 ± 1
o-Diclor-benzen:	
Temperatura de congelare, °C	sub — 15
o-Diclor-benzen, % greut. min.	70
Triclor-benzen, % greut. max.	2
Fosgen	
Puritatea, % greut. min.	99,6
Clor, % greut. max.	0,06
Acid clorhidric, % greut.	0,1

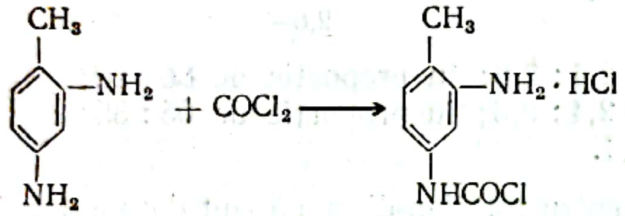
[1]) Pentru raport izomeric 80:20, cel mai frecvent utilizat.

doar variaţii de ± 1%. Raportul corespunzător se obţine încă din faza de dinitro-derivaţi, produsul reducerii — efectuate de obicei în faza lichidă, cu catalizatori de metale nobile, paladiu sau platină pe suport, la presiune pînă la 40 at — fiind supus fosgenării.

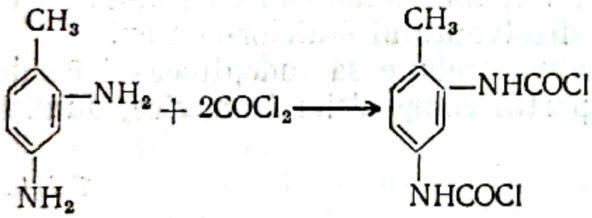
Nitrarea toluenului duce la un amestec de izomeri *orto* şi *para* cu o cantitate mică de izomer *meta*; nitrarea ulterioară a amestecului de izomeri sau chiar dinitrarea într-o singură treaptă conduce la un amestec de 80% 2,4 — şi 20% 2,6—. Separarea mononitro-toluenilor prin cristalizare fracţionată permite să se obţină izomer *para* pur care prin nitrare duce la 100% 2,4—. Prin nitrarea amestecului bogat în izomer *orto* obţinut după separarea izomerului *para*, rezultă amestecul 65% 2,4— şi 35% 2,6—.

Pentru sinteza toluilen-diizocianatului se aplică atît procedeul discontinuu cît şi variante continuie.

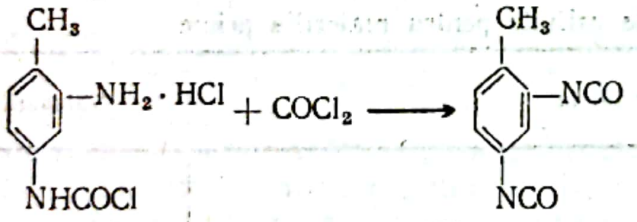
Reacţiile care au loc şi efectele termice corespunzătoare în kcal/mol sînt următoarele:



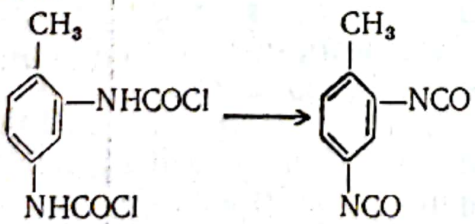
$\Delta H^\circ = -58$ kcal/mol



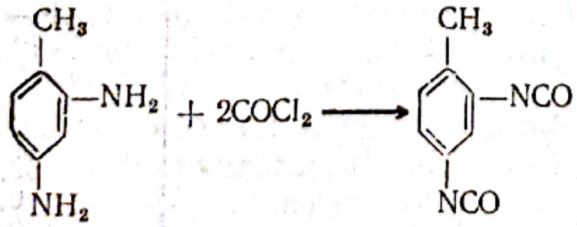
+ 2 HCl $\Delta H^\circ = -26$ kcal/mol



+ 4 HCl $\Delta H^\circ = +59$ kcal/mol



+ 2 HCl $\Delta H^\circ = +27$ kcal/mol



+ 4HCl $\Delta H^\circ = +1$ kcal/mol

Reacţia globală este slab endotermă.

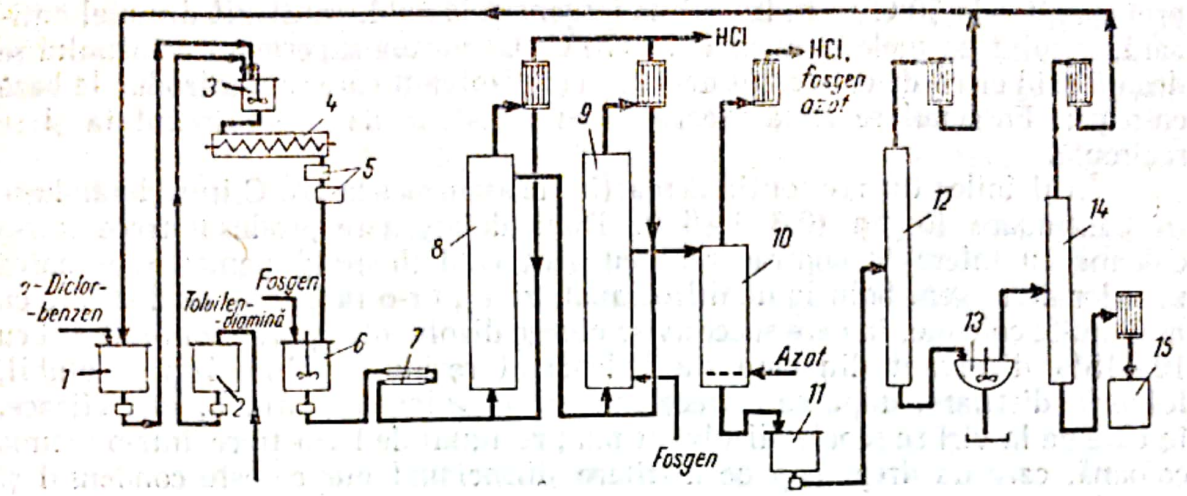


Fig. VII.122. Schema instalaţiei continue de obţinere a toluilen-diizocianatului:
1 — rezervor pentru dizolvant; *2* — rezervor pentru toluilen-diamină; *3* — vas de amestec; *4* — melc de răcire; *5* — dispozitive de dispersare; *6* — vas pentru fosgenare la rece; *7* — preîncălzitor; *8*, *9* — coloane pentru fosgenarea la cald; *10* — coloană pentru degazarea fosgenului; *11* — rezervor intermediar; *12* — coloană pentru recuperarea dizolvantului; *13* — dispozitiv pentru eliminarea reziduurilor; *14* — coloană de distilare; *15* — rezervor de produs finit.

Sinteza discontinuă se efectuează într-o instalaţie formată dintr-un vas prevăzut cu agitator în care se realizează prima treaptă de fosgenare la rece, prin contactarea soluţiei de amină în *o*-diclor-benzen cu fosgen la 0—5°C. Într-o a doua treaptă la amestec se adaugă noi cantităţi de fosgen şi se încălzeşte la 110—150°C [28]. Drept dizolvant se poate folosi şi dietil-dietilenglicol [25]. După degajarea acidului clorhidric, se distilă dizolvantul, iar diizocianatul se fracţionează în vid la circa 30—40 mm Hg, obţinîndu-se un randament de 80—85%. Tot discontinuu cu 81,4% randament se poate fosgena la 115—130°C clorhidratul toluilen-diaminei [29].

Într-o instalaţie asemănătoare se poate realiza şi o variantă continuă. Se foloseşte drept dizolvant o hidrocarbură aromatică policlorurată cu temperatură de fierbere înaltă (380—400°C) menţinută la 260°C. Sub suprafaţa sa se introduce o soluţie de toluilen-diamină în *o*-diclor-benzen, simultan cu fosgen. Diizocianatul distilă pe măsură ce se formează; se obţin randamente pînă la 90%. Produsul care distilă se supune unei condensări fracţionate, iar diizocianatul se redistilă în vid [30, 31].

Sinteza continuă se realizează în diferite instalaţii, dintre care una este reprezentată în fig. VII.122.

Într-un vas de depozitare se păstrează toluilen-diamină topită la 105—110°C care se trimite cu o pompă de dozare în soluţie 20% în *o*-diclor-benzen în vasul în care cele două componente dau o soluţie la 70—80°C. Soluţia trece printr-un sifon într-un melc de răcire la 0°C. Pasta de cristale trece prin două dispozitive de dispersare a cristalelor formînd o suspensie care curge continuu în vasul în care are loc fosgenarea la rece. În acesta se introduce fosgen lichid, circa 2 : 1 în greutate faţă de amină. Pompa de dozare preia produsul de la baza vasului, astfel încît acesta să fie mereu plin 50—60% şi trimite — printr-un

preîncălzitor la 30°C — în turnul de fosgenare la cald, construit din oţel anti-acid, umplut cu inele şi încălzit la 170°C. La partea superioară a turnului se degajă acid clorhidric, excesul de fosgen şi dizolvant care se reintroduc la baza coloanei. Fosgenul se condensează într-un sistem de răcire înaintată şi se recirculă.

În al doilea turn se continuă reacţia, de asemenea la 170°C, introducîndu-se în continuare fosgen (0,3 kg/kg). După defosgenare produsul trece într-o coloană cu talere în contracurent cu azot cald (5 m³/h) pentru eliminarea urmelor de fosgen. Soluţia de diizocianat trece într-o instalaţie de distilare cu mai multe coloane, în care succesiv se culege dizolvantul pur, apoi produsul cu 10—15% dizolvant din care s-a îndepărtat reziduul polimerizat insolubil, tot prin distilare, după care trece într-o altă coloană continuă, mai eficace, în care pe la vîrf se scoate dizolvant pur; reziduul de bază trece într-o ultimă coloană, care dă drept cap de distilare diizocianat pur ce este condensat şi depozitat.

Reacţia de fosgenare se poate realiza şi într-o singură treaptă, la 180°C, cu o concentraţie în amină de 5—30%, la timpi scurţi de contact cu o zonă caldă de temperatură înaltă, după schema reprezentată în fig. VII.123.

O variantă asemănătoare [32] foloseşte drept dizolvant ftalatul de etil. Consumurile specifice orientative sînt date în tabela VII.85.

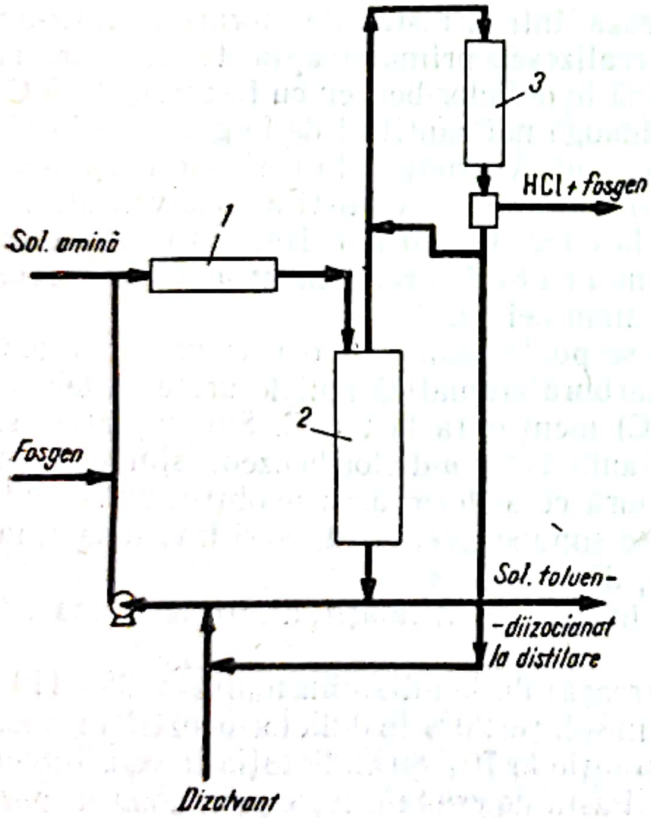


Fig. VII.123. Schema instalaţiei de obţinere a toluilen-diizocianatului la timpi scurţi de contact:
1 — reactor; 2 — vas de detentă; 3 — recuperator de fosgen.

Tabela VII.85

Consumurile specifice la sinteza toluilen-diizocianatului

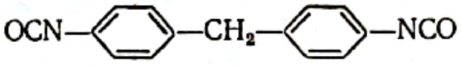
Materiile prime şi materialele auxiliare	Consumul specific
Toluilen-diamină, t/t	0,78
Fosgen, t/t	1,5
Diclor-benzen, t/t	0,08
Hidroxid de sodiu, t/t	0,32
Abur, t/t	15
Energie electrică, kWh/t	2 500
Apă de răcire, m³/t	650

Obţinerea toluilen-diizocianatului este descrisă în numeroase brevete. Pentru izomerul 2,4— pur se indică atît tehnica fosgenării în două trepte, prima la 0—5°C iar a doua la 160—170°C [33, 34], cu 85—87% randament, cît şi într-o singură treaptă, în fază de vapori la 220—300°C cu 65—84% randament

[35] sau în fază lichidă [36]. Pentru amestecurile de izomeri se indică şi folosirea — pe lîngă *o*-diclor-benzen — a altor dizolvanţi — ftalatul de etil [37], acetatul de etil [38], acetofenona [39] sau alţi dizolvanţi cloruraţi [40]. Se aplică, de asemenea, varianta fosgenării în două trepte, a doua fiind la 100 — 170°C [24, 27, 29, 30, 41] sau într-o singură treaptă în fază de vapori [40, 42].

Compoziţia izomeră a unui amestec de 2,4— şi 2,6— toluilen-diizocianat se poate modifica prin cristalizare parţială şi licuaţie [43, 44].

3) **Fabricarea altor di-şi triizocianaţi.** Sinteza difenil-metan-4,4′-diizocianatului



se realizează prin unul din procedeele generale descrise anterior.

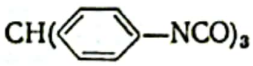
Se practică fosgenarea aminei libere la rece în alchil-benzeni sau clor-benzen la —10... +10°C urmată de fosgenarea la 110—160°C cu exces de fosgen [45]. prima treaptă putînd fi efectuată în prezenţă de catalizator (BF3) la—40°C [46]. Produsul se obţine prin distilare la 185°C la 4 mm Hg [47];

— fosgenarea clorhidratului aminei [48];

— fosgenarea în două trepte, la 15—30°C, respectiv 150°C, a carbamatului obţinut prin introducere de bioxid de carbon la 50—60°C în soluţia de amină în *o*-diclor-benzen [49].

Se obţin randamente de 88%.

Sinteza trifenil-metan-triizocianatului



are loc prin următoarea succesiune de operaţii:

— fosgenare la rece, la —5 ... + 5°C;

— fosgenare la cald pînă la 110°C;

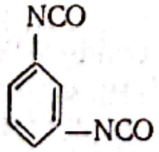
— filtrare şi distilare la 80—100°C şi 60 mm Hg;

— răcire la 40°C şi diluare cu clorură de metilen.

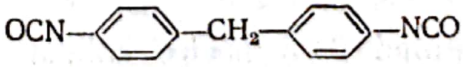
Randamentul este de circa 80%.

În mod asemănător se obţin 1,3-fenilen-diizocianatul (cu 70% randament prin reacţie la 300°C a carbamatului aminei cu fosgen [35]), 1,4-fenilen-diizocianatul prin fosgenarea în două trepte sub presiune cu 88% randament [26], diizocianaţii unor alchil-benzen diaminaţi [50] şi 1,5-naftalin-diizocianatul, prin fosgenarea în trepte, la 50°C şi 200°C, a clorhidratului aminei sub formă de suspensie în clor-benzen.

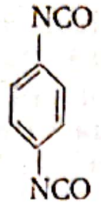
Formulele unor diizocianaţi aromatici fabricaţi industrial dar la tonaje mai mici sînt următoarele:



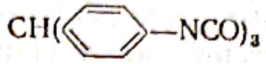
1,3—fenilen-diizocianat



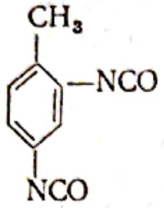
difenil-metan—4,4′—diizocianat



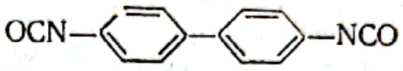
1,4—fenilen-diizocianat



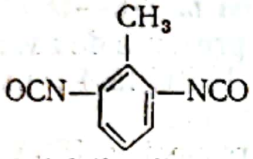
trifenil-metan—4,4′—4′′—triizocianat



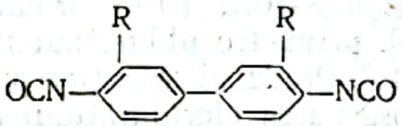
2,4—toluilen-diizocianat



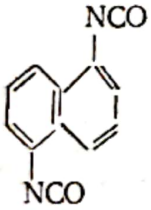
p,p′-difenil-diizocianat



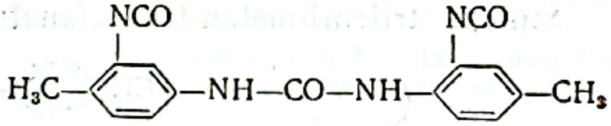
2,6—toluilen-diizocianat



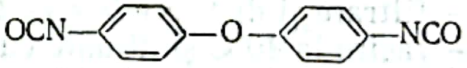
3,3′-R, Rdisubstituit-difenil 4,4′-diizocianat, (R=CH_3O— ,CH_3—,Cl—)



1,5—naftalin-diizocianat

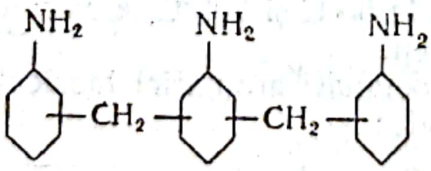


N,N′-*bis*-(3-izocianat-4- metil-fenil)-uree



difenil-eter-4,4′—diizocianat

O clasă importantă, polialchilen-polifenil-izocianaţii — sub denumirea comercială de PAPI — se prepară pornind de la produşii de condensare nestoechiometrici ai anilinei cu formaldehida, cu structura generală



şi conţinînd 2—3 nuclee aromatice. Fosgenarea se conduce discontinuu; diizocianatul nu se supune niciunei operaţii suplimentare de purificare, cu excepţia desorbţiei fosgenului, a acidului clorhidric şi a distilării dizolvantului.

Izocianaţii sînt substanţe toxice şi iritante, mai ales cele cu presiuni de vapori mari. Putînd provoca leziuni interne, se impun măsuri speciale de control ale personalului, fiind interzis lucrul cu izocianaţi celor suferind de astm sau prezentînd leziuni ale căilor respiratorii. Limita admisă pentru toluilen-diizocianat în aer este de 0,02 p.p.m. (0,14 mg/m³); în caz de accidente, se indică dizolvarea şi distrugerea izocianatului care a atins pielea cu alcool izopropilic sau soluţie de săpun în alcool şi nu cu apă, care reacţionează lent fără a-l dizolva. Hexametilen-diizocianatul este deosebit de toxic.

Datorită toxicităţii lor mari şi caracterului iritant, se folosesc adesea izocianaţii ca prepolimeri prin condensare cu polialcooli, tiofosfaţi etc.

Fiind sensibili la apă şi compuşi cu hidroxili, izocianaţii se depozitează şi se transportă în ambalaje etanşe, metalice, eventual căptuşite în interior cu polimeri expoxidici. Se depozitează pe termen limitat (6 luni — 2 ani) fiind însoţită de rezinificări şi colorări.

Pentru stabilizare s-au propus siliconi [51] sau 0,01—0,1% fosgen [52]. Pentru împiedicarea colorării s-au propus numeroase substanţe: 0,01 — 0,5% eteri sau tioeteri [53], tiouree N-N'-disubstituită [54], benziliden-alchil-(aril)-amine, carbonaţi de alchil-aril, uretani, disulfuri sau mercaptani, fenoli [55, 56], halogenuri de fosfor sau de acizi organici [57].

Condiţiile de calitate pentru unii izocianaţi sînt prezentate în tabela VII.86.

Tabela VII.86

Condiţiile de calitate ale unor izocianaţi

Condiţia	Valoarea		
a) Toluilen-diizocianaţi			
Conţinutul în 2,4-toluilen-diizocianat, %	65±2	80±2	97,5 min
Conţinutul în 2,6-toluilen-diizocianat, %	35±2	20±2	2,5 max.
Conţinutul efectiv în izocianat, %	99,5 min.	99,5	99,5
Temperatura de topire, °C	4—6	12,5—14,5	20-21 min.
Temperatura de fierbere iniţială la 5 mmHg, °C	106—107	106—107	106—107
Temperatura de fierbere iniţială la 760 mmHg, °C	246—247	246—250	246—247 (118-122°C/ 10 mmHg)
Densitatea d_4^{20}, g/ml	1,22	1,22	1,22
Viscozitatea la 25°C, cP	3	3	3
Clor total, % max.	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1
Clor hidrolizabil, % max.	0,01—0,02	0,01—0,004	0,01—0,004
Temperatura de inflamabilitate, °C	127	127	127
Aspectul	Lichid transparent, incolor pînă la slab gălbui		
Aciditatea (HCl), %	0,005—0,02	0,003—0,01	
b) Difenil-metan-4,4'-diizocianat			
Conţinutul efectiv, %	Pur 99,5 min.	Brut 88—90 (30—31% greut. NCO)	

Tabela VII.86 (continuare)

Condiţia	Valoarea	
Temperatura de topire, °C	37,2—38	8
Densitatea, g/ml.:		
d_4^{50}	1,19	1,25
d_4^{70}	1,197	
Temperatura de fierbere iniţială la 5 mmHg. °C	190	170/1 mmHg
Clor total, % max.	0,1	0,20
Clor hidrolizabil, % max.	0,004—0,05	0,20
		solide <1%

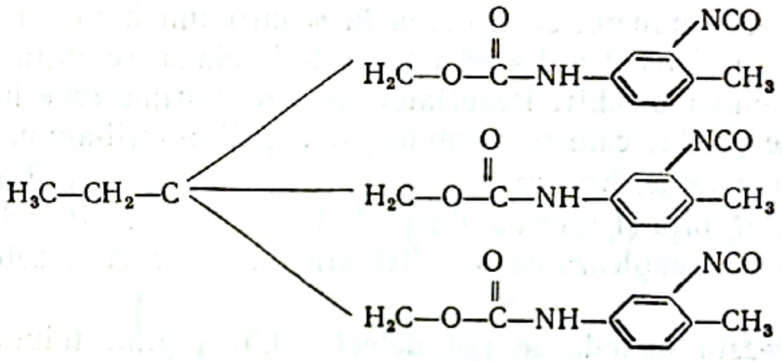
Aspectul-foiţe albe pînă la gălbui, cu tendinţă de aglomerare.
Depozitare — din cauza instabilităţii sale trebuie folosit cît mai rapid posibil, dimerizînd la depozitare

c) Produşi de condensare ai anilinei cu formaldehida:

(PAPI, Desmodur, 44 V)	
Masa moleculară	250
Conţinutul efectiv, %	91—94
NCO, %	30—32
Clor hidrolizabil, % max.	0,3
Clor total, % max.	0,8
Densitatea d_4^{25}, g/ml	1,22
Temperatura de fierbere iniţială la 5 mmHg, °C	190
Viscozitatea la 25°C, cP	100—150
Temperatura de inflamabilitate, °C	200
Aspectul	lichid brun negricios, uşor tulbure
Temperatura de depozitare, °C	15—30 (niciodată sub +10°C)
Depozitarea	6 luni la adăpost de umiditate
d) 1,5-Naftalin-diizocianat	
Conţinutul efectiv, % min.	99
Temperatura de topire, °C	126,5—127
Densitatea d_4^{20}, g/ml	1,42
Temperatura de fierbere iniţială la 5 mmHg, °C	167
Clor total, % max.	0,1
Clor hidrolizabil, % max.	0,01
Aspectul	foiţe cristaline alb-gălbui
Depozitarea	3 luni: din cauza instabilităţii sale trebuie folosit înainte de expirarea termenului
e) 1,6-Hexametilen-diizocianat	
Conţinutul efectiv, % min.	99,5
Clor total, % max.	0,1
Clor hidrolizabil, % max.	0,01
Densitatea d_4^{20}, g/ml	1,05
Temperatura de fierbere iniţială la 5 mmHg, °C	112
Temperatura de inflamabilitate, °C	130
Aspectul	lichid foarte mobil, incolor pînă la slab gălbui
Depozitarea	1—2 ani în absenţa umidităţii

Tabela VII.86. (continuare)

Condiţia	Valoarea
f) Polifenil-polimetilen-izocianat (PAPI)	
Masa moleculară medie	380—400
Aciditatea, p.p.m., max.	250
Volatile la 100°C şi 20 mmHg, % max.	1
Greutatea specifică, gf/cm³	1,2
Viscozitatea la 25°C, cP	2 500
g) Produs de condensare toluilen-diizocianat-polialcooli	
Formulă aproximativă	



Conţinutul efectiv, %	75±1
NCO, %	13±0,5
Densitatea, g/ml	1,17±0,01
Viscozitatea la 20°C, cP	2 000 ± 500
Toluilen-diizocianat liber, % max.	0,5
Aspectul	soluţie limpede gălbuie
Depozitarea	1—2 ani la adăpost de aer

Presiunile de vapori ale toluilen-diizocianatului, prezentate în tabela VII.87, sînt aproximativ aceleaşi pentru cei doi izomeri; în literatura de specialitate este descris şi echilibrul lichid-vapori al toluilen-diizocianaţilor [58].

Tabela VII.87

Presiunile de vapori ale toluilen-diizocianatului

Temperatura °C	Presiunea mmHg
120	10
130	16
136	20
140	25
162	50
180	100
200	180
220	320
240	550

c. Metode de analiză

Una dintre metodele de dozare a izocianaţilor care este standardizată se bazează pe reacţia dintre izocianat şi o amină alifatică Se foloseşte un exces de amină care se retitrează acidimetric [59, 60].

Cea mai indicată amină este *n*-butil-amina sau di-*n*-butil-amina care are şi temperatură de fierbere suficient de înaltă, deci este exclusă o sursă de erori.

Ca dizolvant se poate folosi clor-benzenul sau dioxanul anhidru.

Reacţia cu izocianaţi aromatici este completă în decurs de 15 min şi în cazul celor alifatici în decurs de 45 min.

Precizia metodei este de 0,5% şi poate fi transformată şi în micrometodă [61].

Retitrarea excesului de amină se efectuează în prezenţă de roşu metil sau albastru brom-fenol [62].

Excesul de amină se poate determina şi colorimetric cu verde malachit cu care formează un derivat incolor. Pe această proprietate se bazează o metodă calitativă de determinare. Se tratează în *n*-butil-amină cu verde malachit şi se obţine derivatul incolor. La adăugarea de izocianat se obţine un produs de culoarea verdelui malachit. Rezultatele se pot exprima ca echivalent amină (cantitatea de produs care se combină cu 1 g di-*n*-butil-amină).

Cantităţi mici de izocianat în aer se pot determina colorimetric. Metoda este rapidă, sensibilă şi este bazată pe hidroliza izocianaţilor la amine, care se diazotează şi se cuplează cu N-naftil-etilen-diamina şi se determină colorimetric.

Prin această metodă se pot detecta 0,01 p.p.m. toluilen-diizocianat într-un timp scurt (10—15 min), cu o sensibilitate de 0,02 p.p.m. toluilen-diizocianat.

Clorul hidrolizabil în izocianaţi se determină prin titrare, după hidroliză cu metanol apos, cu azotat de argint. Clorul total se determină în bombă Parr.

Deoarece la prepararea spumelor poliuretanice o mare importanţă are raportul celor doi izomeri 2,4— şi 2,6-toluilen-diizocianat este necesar să se cunoască acest raport. Pentru această determinare se indică metode spectrofotometrice [64—66] în infraroşu. Este necesară, de asemenea, analiza amestecurilor de izomeri, 2,4— şi 2,6—, cu un conţinut de 5—95% izomer 2,4-toluilen-diizocianat. Se poate folosi şi cromatografia de gaz-lichid [67].

Literatura mai recentă indică un analizor pentru raportul de izomeri bazat de măsurarea constantei dielectrice [68]. Metoda este rapidă şi cu o precizie mai mare decît a oricărei metode indicate. Ea constă în măsurarea constantei dielectrice la 1,6 MHz, la 23,1°C şi compararea ei cu o curbă etalon.

Metode specifice există şi pentru alţi izocianaţi, de exemplu dozarea hexametilen-diizocianatului putîndu-se efectua prin reacţia cu sulfatiazol şi azotat de sodiu, urmată de măsurarea extincţiei la 445 mμ [69].

Tabela VIII.2

Constantele fizice ale bis-(3-clor-metil)-oxetanului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	155
Temperatura de topire, °C	18,7—18,9
Presiunile de vapori, mm Hg:	
la 65°C	5
80°C	10
101°C	27
204°C	160
Densitatea d_{20}^{20}, g/cm³	1,2993
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,4858

e. Metode de analiză

Pe lîngă caracterizarea prin temperatură de topire, conţinut în halogen etc., analiza *bis*-(3-clor-metil) -oxetanului se efectuează prin cromatografie gaz-lichid, folosind drept fază staţionară adipat de polietilen-glicol sau

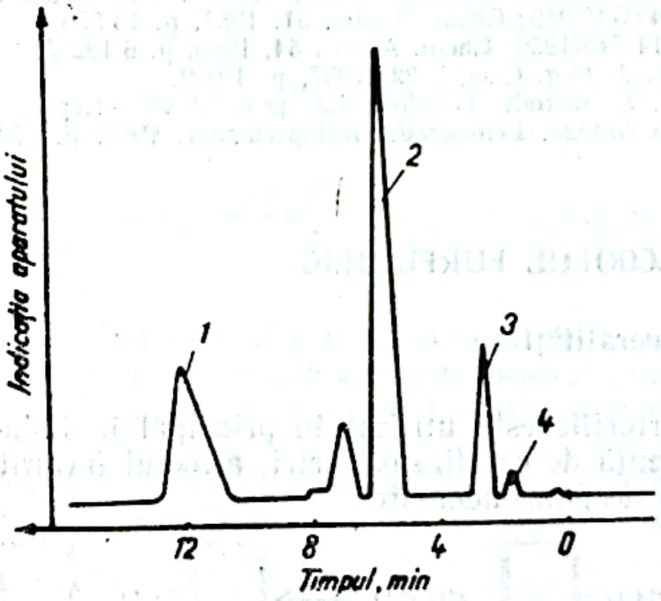


Fig. VIII.7. Cromatogramă tipică pentru *bis*-(3-clor-metil)-oxetan:

1 — 3,3-*bis*-(clor-metil)-oxaciclobutan; *2* — 2,6-dioxaspiro-3,3-heptan; *3* — 3,3-metil-oxaciclobutan; *4* — clorură de izobutil.

siliconi, iar drept gaz purtător, heliul la 140—170°C. Se folosesc coloane de 2 m lungime, cu 6 mm diametru, în fig. VIII. 7 este reprezentată o cromatogramă tipică de produs de reacţie înainte de separare [27].

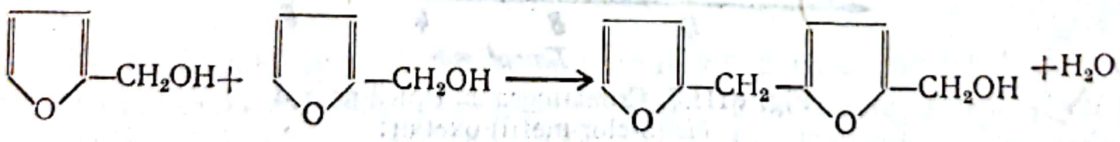
BIBLIOGRAFIE

1. *Goethals, E. J.* Ind. chim. belge, **30**, 1965, p. 559.
2. *Farthing, A. G., Reynolds, J. W.* J. Polymer Sci., **12**, 1954, p. 503.
3. *Searles, S., Gortacovsky, M.* J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3 030.
4. *Bennett, G., Phillip, W.* J. Chem. Soc., **1928**, p. 1938.
5. *Rose, J.* J. Chem. Soc., 1956, p. 542.
6. *Govaert, F., Beyaert, M.* Natuurw. Tildsch. **22**, 1940, p. 73.
7. *Farthing, A. G.* J. Chem. Soc., **1955**, p. 3 648.
8. Brev. englez 765 528/1956.
9. Brev. englez 764 664/1956.
10. Brev. germ. 955 233/1957.
11. Brev. germ. 955 234/1957.
12. *Govaert, F., Hansens, M.* Natuurw. Tiyldsch., **21**, 1939, p. 215.
13. *Koton. M. M., Glukov, N. A., Baburina, A. N., Scerbakova, L. N.* J. Prikl. Him., **33**, 1960, p. 182.
14. *Campbell, J.* J. Org. Chem., **22**, 1957, p. 1 029.
15. Brev. amer. 2 763 679/1956.
16. Brev. amer. 2 816 912/1957.
17. Brev. amer. 2 827 480/1958.
18. *Cairns, R. W., Grassie, V. R.* Ind. Plast. Mod., **11**, nr. 9, 1929, p. 25.
19. Brev. englez 764 248/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 16 556 *f*.
20. Brev. englez 765 331/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 16 367 *h*.
21. Chem. Eng., ian. 1961, p. 112.
22. *Rudkovski, D. M., Remiz, E, K., Katsman, S. V.* Him. Prom. nr. 1, 1961, p. 16.
23. Brev. amer. 2 895 924/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 18 545 *e*.
24. Brev. englez 764 053/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 16 556.
25. Brev. amer. 2 914 540/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 6 192 *f*.
26. *Campbell, T. W.* J. Org. Chem., **22**, 1957, p. 1 029.
27. *Dementieva, M. I.* Metodî issledovaniia produktov neftepererabotki i neftechimiceskovo sinteza, Leningrad, Gostoptehizdat, 1962, p. 179.

2. ALCOOLUL FURFURILIC

a. Generalităţi

Alcoolul furfurilic este utilizat în principal în industria materialelor plastice. În prezenţă de catalizatori acizi, alcoolul furfurilic formează polimeri prin reacţia de policondensare:



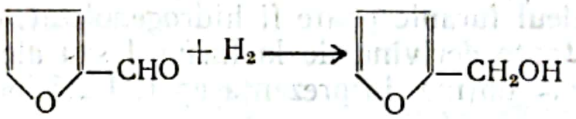
însoţită de reacţii secundare implicînd adiţii 1,2 sau 1,4, desfacerea legăturilor C—O din ciclu etc. Neutralizarea acidului permite întreruperea procesului în orice moment, cu obţinere de la uleiuri pînă la polimeri termorigizi, insolubili şi infuzibili, cu mare rezistenţă la acţiunea diferiţilor agenţi chimici şi utilizaţi ca material de construcţie în industria chimică. Alcoolul furfurilic mai are utilizări ca modificator al altor polimeri, de exemplu al produşi-

lor de condensare fenol-formaldehidici precum şi utilizări restrînse ca dizolvant.

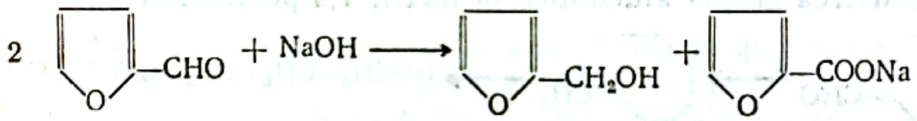
Furfurolul reprezintă practic singura materie primă pentru sinteza alcoolului furfurilic.

b. Posibilităţi de obţinere

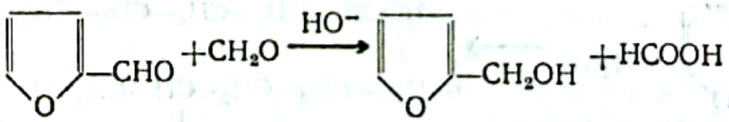
Singura metodă aplicată industrial pentru obţinerea alcoolului furfurilic este reducerea catalitică a furfurolului:



Alte metode prezintă un interes limitat, ca de exemplu reacţia Cannizzaro. Prin tratarea furfurolului cu hidroxizi concentraţi în metanol se formează alcool furfurilic cu 62—65% randament, alături de acid piromucic [1].



Prin reacţie Cannizzaro mixtă, se obţine alcool furfurilic la reducerea furfurolului cu formaldehidă, care se oxidează la acid formic [2]:



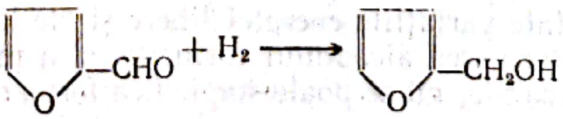
Reacţia se execută la 25—30°C şi se obţin randamente pînă la 80%.

Reducerea furfurolului cu o serie de agenţi reducători (diboran [3], triizobutil-aluminiu [4], etoxid de aluminiu [5] etc.), duce, de asemenea, la formarea de alcool furfurilic.

Anumite cantităţi de alcool furfurilic se formează şi în cursul proceselor de hidroliză a materiilor prime vegetale în care se obţine furfurolul [6].

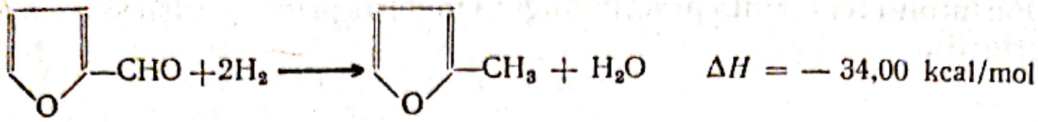
c. Tehnologie

Caracterul polifuncţional al furfurolului determină ca reacţia de reducere a grupei carbonilice să fie însoţită de numeroase reacţii secundare:

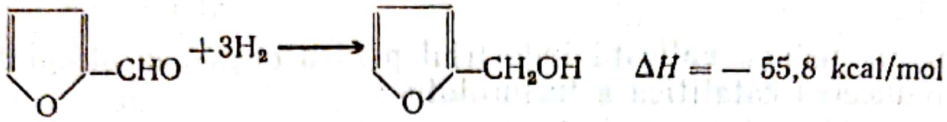


$\Delta H = -18{,}66$ kcal/mol.

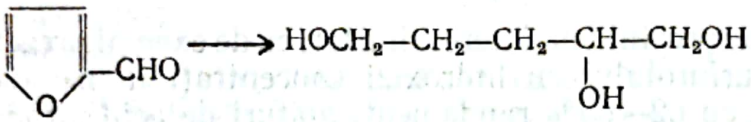
Acestea sînt reacţii de reducere ducînd, la formare de compuşi mai adînc hidrogenaţi, de exemplu metil-furan:



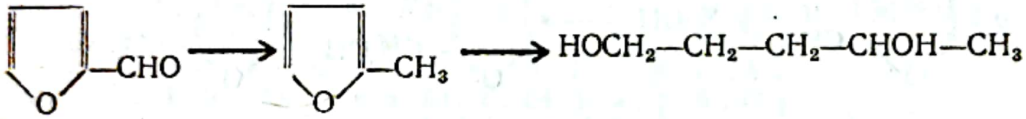
şi hidrogenaţi în nucleu, ca de exemplu alcool tetrahidrofurfurilic:



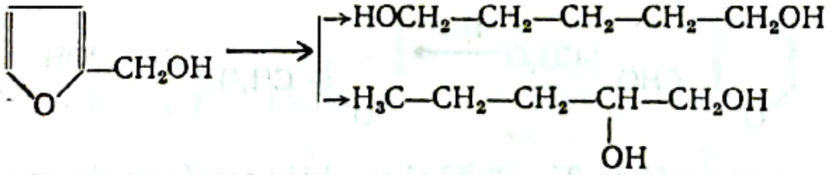
Simultan, nucleul furanic poate fi hidrogenolizat, cu formarea unei întregi game de substanţe derivînd de la furfurol sau alcool furfurilic [7—9]. De la furfurol se obţine, în prezenţa apei, 1,2,5,-pentatriol:



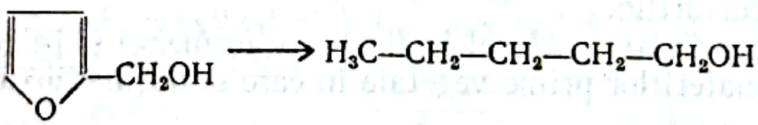
şi, prin reducerea grupei aldehidice la metil, 1,4-pentandiol:



Hidrogenoliza alcoolului furfurilic duce la pentandioli, cu desfacerea preferenţială a legăturii C—O depărtată de grupa funcţională:



iar în prezenţa apei, la pentantriol. Hidrogenarea adîncă a grupei alcoolice duce la formarea de pentanol:



De asemenea au loc formări de hidrocarburi etc.

Dintre reacţiile multiple enumerate şi care sînt competitive, reacţiile de scindare sînt mai importante decît cele de hidrogenare completă.

Problema tehnologică principală a sintezei alcoolului furfurilic este găsirea unui catalizator care să favorizeze reacţia dorită, în detrimentul reacţiilor secundare.

În fig. VIII. 8 sînt prezentate variaţiile energiei libere şi ale logaritmului constantei de echilibru K_c la formarea alcoolului furfurilic şi a metil-furanului din furfurol [10]. Termodinamic, nu se poate împiedica formarea metil-

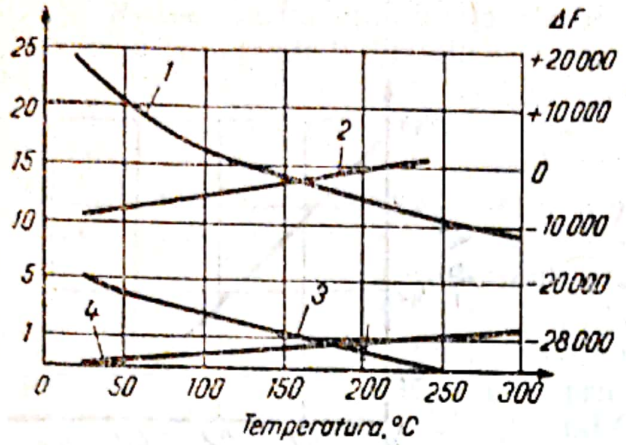


Fig. VIII.8. Variaţia energiei libere şi a logaritmului constantei de echilibru pentru formarea alcoolului furfurilic şi a metil-furanului în funcţie de temperatură:

1 — lg k_c pentru metil-furan; *2* — ΔF pentru alcool furfurilic; *3* — lg k_c pentru alcool furfurilic; *4* — ΔF pentru metil-furan.

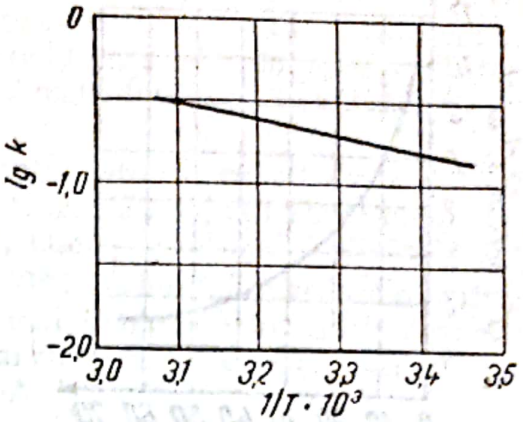


Fig. VIII.9. Variaţia constantei de viteză cu temperatura de hidrogenare a furfurolului la alcool furfurilic pe catalizator tip Adams.

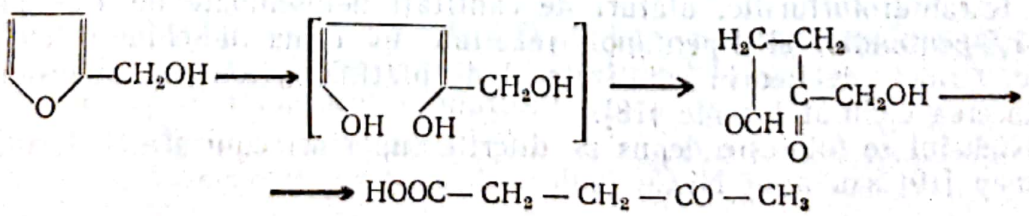
furanului. Valorile constantelor de echilibru ale celor două reacţii arată că în intervalul 25—320°C, la echilibru, apare metil-furan. Peste 200°C nu se poate aştepta formarea de alcool furfurilic. La temperaturi joase, însă, viteza de reacţie este prea mică pentru scopuri practice. În fig. VIII. 9 este reprezentată variaţia logaritmului constantei de viteză în timp pentru reacţia de reducere a furfurolului la alcool furfurilic (pe catalizator de platină Adams) [11].

În practică se alege o astfel de temperatură încît alcoolul furfurilic să conţină circa 15% metil-furan. Pe măsură ce catalizatorul îmbătrîneşte, temperatura de lucru trebuie ridicată; cum reacţia de formare a alcoolului furfurilic este relativ puţin influenţată de temperatură, raportul produşilor se deplasează spre formarea de metil-furan.

Reacţiile de hidrogenare sînt puternic exoterme [12], disiparea căldurii de reacţie constituind una dintre problemele principale ale tehnologiei sintezei alcoolului furfurilic.

Pentru un catalizator tip Cu-Raney, cinetica experimentală este, de asemenea, de ordinul 1 faţă de furfurol, valoarea constantei de viteză K_c fiind $3{,}85 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ · s · at la 147°C şi $1{,}83 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ · s · at la 130°C, cu o energie aparentă de activare de 15 kcal/mol.

Ruperea nucleului furanic în timpul hidrogenării cu izomerizarea aldehidei δ-hidroxi-levulice la acid levulic:



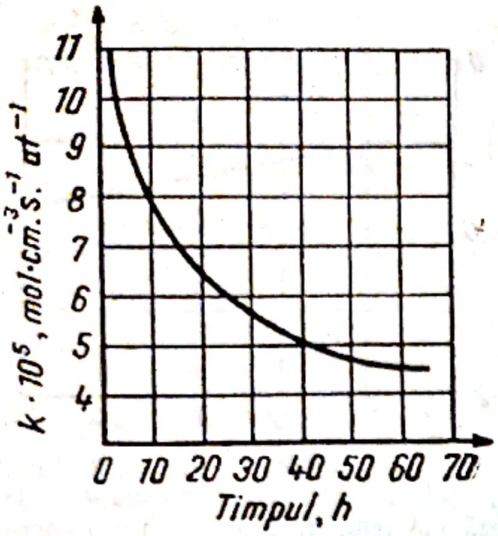


Fig. VIII.10. Variaţia constantei de viteză în funcţie de timp.

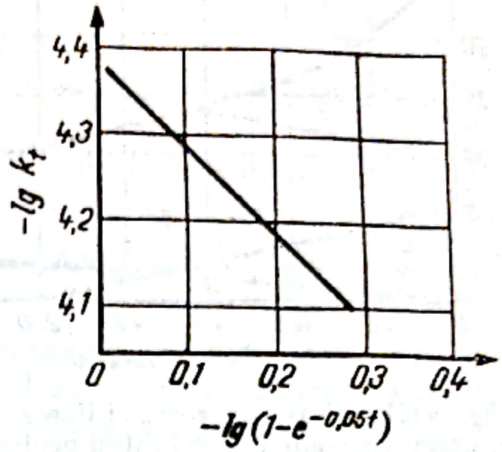


Fig. VIII.11. Cinetica reacţiei de dezactivare $k_t = \frac{k_\infty}{1 - e^{-0,05\,t}}$ la 147°C.

duce la apariţia de substanţe reactive care pot forma rășini ce dezactivează catalizatorul. Ca atare, constanta de viteză variază în timp (fig. VIII.10) tinzînd către o valoare k_∞; cinetica de dezactivare este, de asemenea, de ordinul 1 [13].

În fig. VIII. 11 este reprezentată variaţia constantei de viteză k_t exprimată ca funcţie de k_∞ şi timpul t.

Desfăşurarea reacţiei de hidrogenare depinde, după cum s-a mai arătat, de natura catalizatorului şi de condiţiile de lucru.

Catalizatorii care se utilizează în condiţii severe, de exemplu sulfura de molibden la 230—320°C, hidrogenează furfurolul pînă la hidrocarburi [14].

Catalizatorii metalici (nichel, cobalt, fier) duc la formarea preferenţială de metil-furan şi metil-tetrahidro-furan [15, 16], la fel ca şi cromitul de cupru la 200—250°C [17].

Pentru reducerea controlată la alcool furfurilic au fost puse la punct două tipuri de catalizatori, lucrînd în fază lichidă, respectiv în fază de vapori.

În fază lichidă s-au propus drept catalizatori oxidul de platină, nichelul sau cobaltul, cromitul de cupru.

Furfurolul poate fi redus cantitativ la alcool furfurilic cu catalizator de oxid de platină, cu condiţia ca reducerea să fie oprită după ce s-a absorbit cantitatea echimoleculară de hidrogen. Reducerea mai înaintată duce la alcool tetrahidrofurfurilic, alături de cantităţi neînsemnate de 1,2-pentandiol, 1,5-pentandiol şi 1-pentanol, rezultate în urma deschiderii ciclului furanic. Urmele de fier în catalizatorul de platină acţionează ca promotor la reducerea ciclului furanic [18].

Nichelul se foloseşte depus pe diferite suporturi cum şi sub formă de Ni-Raney [19] sau aliaj Ni-Cu [20].

Reducerea furfurolului la alcool furfurilic cu catalizator de Ni-Co [15] are loc uşor şi poate fi dirijată într-o măsură oarecare, acest catalizator prezentînd activitate selectivă mare în reacţia de reducere a catenelor laterale. La temperatură mai înaltă, reducerea duce la 2-metil-furan şi 2-metil-tetrahidrofuran.

Adaosul de carbonat de sodiu la un catalizator de cobalt a dat rezultate bune [21]. Se menţionează, de asemenea, utilizarea aliajului Co-Al drept catalizator de hidrogenare a furfurolului [22], cum şi a aliajului Ni-Co-Al [23].

În prezenţa cromitului de cupru la 150°C, furfurolul se reduce cantitativ la alcool furfurilic [24]. La temperatură mai înaltă are loc o hidrogenoliză puternică. Dintre catalizatorii de cupru mai sînt descrişi catalizatorii de cupru redus [25, 26], Cu-Raney [27] şi aliaj Cu-Al [22].

În tabela VIII. 3 sînt prezentate cîteva date din literatură privind catalizatorii de reducere în fază lichidă şi condiţiile de lucru. Rezultă că se folosesc

Tabela VIII. 3

Hidrogenarea furfurolului la alcool furfurilic în fază lichidă

Catalizatorul	Temperatura °C	Presiunea at	Timpul de reacţie min	Randamentul %	Bibliografia
Cu, Cr, BaO	—	—	—	90	[28]
Ni	140	100	490	56	[25]
Ni/kiselgur	—	85—109	—	amestec de produşi	[29]
Ni/ZnO	130—160	70—140	120	70	[30]
Ni/diatomit	100—180	136	69,7	—	[31]
Ni/piatră ponce	180—200	2—3	—	amestec de produşi	[32]
Ni-Raney	80—130	2—20	120	—	[19]
Ni-Cu	120—140	50—100	—	74	[20]
Ni-Na_2CO_3	80—100	50	—	90	[21]
Co-Al	—	—	—	amestec de produşi	[22]
Ni-Co-Al	—	100	—	—	[23]
Cu	140	100	80	100	[24]
Cu	100—200	2—3	—	amestec de produşi	[28]
Cu	110	—	—	—	[33]
Cu-Raney	140	100	65	100	[25]
Cu-Raney	155	45	—	100	[26]
Cu-Al	120—150	—	—	—	[22]

în general presiuni înalte, pînă la 100 at şi temperaturi cuprinse între 100 şi 200°C, obţinîndu-se conversii mari. În tabela VIII.4 sînt prezentate cîteva informaţii privind folosirea cromitului de cupru.

Catalizatorii recomandaţi pentru hidrogenarea furfurolului în fază de vapori sînt, în general, pe bază de cupru.

Tabela VIII.4

Condiţiile de utilizare ale cromitului de cupru

Temperatura °C	Presiunea at	Timpul de reacţie min	Randamentul %	Bibliografie
150	—	—	100	[24]
—	—	—	90	[34, 35]
—	—	—	90	[38, 39]
160—190	5—100	—	—	[36]
50	—	—	—	[37]
155	42	45	100	[26]
175	70—105	—	96—99	[8]
150	130	20	90	[40]
200—375	70—300	120	87	[41]

Faţă de procedeele în fază lichidă, discontinue, la procedeele în fază de vapori, continue, timpul de contact al reactanţilor cu catalizatorul este foarte scurt. Pentru mărirea vitezei de reacţie este necesară ridicarea temperaturii, limitată însă de creşterea corespunzătoare a conversiei la metil-furan. Astfel, se realizează hidrogenarea furfurolului pînă la metil-furan dacă se lucrează la temperaturi de peste 200°C [42—45] şi dacă suporturile de catalizator prezintă porozitate mare ca în cazul cărbunelui activ [46], a oxizilor de aluminiu [45], a proţelanului poros [43]. Chiar în cazul hidrogenării furfurolului la 170°C, fără a se urmări prepararea metil-furanului, acesta se obţine în cantităţi pînă la 40% dacă se folosesc suporturi de catalizator poroşi ca de exemplu piatra ponce sau silice [47, 48]. Formarea metil-furanului poate fi împiedicată prin adăugarea de substanţe alcaline în compoziţia catalizatorului. Cu un catalizator cu 20% Cu şi 80% Al_2O_3 la 250°C s-au obţinut randamente de 78% la metil-furan şi 10% la alcool furfurilic; adăugînd la acest catalizator 5% carbonat de sodiu, s-au obţinut, în aceleaşi condiţii, randamente de 9% în metil-furan şi 82% în alcool furfurilic. Cu catalizator de Cu-Raney tratat cu carbonat de sodiu s-au obţinut la 257°C, un randament în alcool furfurilic de 70% [49].

Rezultate bune la hidrogenarea furfurolului se obţin cu catalizator de Cu-Al [43] la temperatură relativ joasă (80°C) sau cu Ni-Cu la 110°C [46].

Metalele alcaline sau alcalino-pămîntoase au rol de promotor şi uşurează reacţia de hidrogenare la alcool furfurilic; dimpotrivă, un adaos de oxid de aluminiu favorizează obţinerea metil-furanului [50].

Alţi catalizatori recomandaţi sînt: un amestec de oxizi de cupru, crom şi calciu, un amestec de oxid de cupru, silicat de sodiu şi grafit [51, 52] etc.

În tabela VIII. 5 sînt prezentate unele date privind reducerea furfurolului în fază de vapori.

În tabela VIII. 6 este arătată variaţia randamentului în alcool furfurilic la reducerea furfurolului pe un catalizator Cu-Al, conversia menţinîndu-se la 95% [53]. Adăugarea de Na_2CO_3 ridică sensibil randamentul.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Chem. Week, 10 nov. 1962, p. 85.
2. Brev. belgian 626 728/1963; Chem. Abstr., **60**, 1864, p. 7 954 *e*.
3. Brev. germ. 1 090 197/1960; Chem; Abstr. **55**, 1961, p. 19 799 *i*.
4. *Johnson, H. W, Daughetee, P. H.* J. Org. Chem., **29**, 1964, p. 246.
5. *Feuer, H., Rubinştein, R., Nielsen, A. T.* J. Org. Chem., **23**, 1958, p. 1 107.
6. Brev. amer. 3 157 683/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 3 937 *f*.
7. Brev. amer. 3 155 700/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 444 *h*.
8. *Saygh, A., Tilley, J., Ulrich, H.* J. Org. Chem., **29** 1964, p. 3 344.
9. * * * Appl. Oland. 6 410 490/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 14 571 *b*.
10. Brev. amer. 3 013 045/1962; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 8 632.
11. *Bennett, W. B., Sauders, J. H.* Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 2 101.
12. Brev. germ. 1 081 451/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 16 481.
13. Brev. germ. 1 154 090/1963; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 2 758, *h*.
14. Brev. amer. 3 076 007/1963; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 1 504 *d*.
15. *Müler, H. G., Merten, R.* Chem. Brev., **98**,1965, p. 1 097.
16. Brev. belgian 631 961/1963; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 6 919 *g*.
17. *Ferris, A., Schutz, B. A.* J. Org. Chem., **28**, 1963, p. 71.
18. *Mukaiyama, T., Nohira, H.* J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 782.
19. Brev. germ. 1 192 641/1965; Chem. Abstr., **63**, 1965, p. 1 732 *d*.
20. Brev. englez 901 377/1962.
21. * * * CIOS XXXIII, p. 50, 444.
22. *Farlow, S.M.W.* Org. Synth., **31**, 1961, p. 62.
23. Brev. amer. 2 379 948/1944; Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 5 254.
24. Brev. englez 574 222/1947; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 7 788 *i*.
25. Brev. germ. 80 199/1950.
26. Brev. amer. 2 644 240/1954; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 5212.
27. Brev. franc. 1 071 629/1954; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 6 155.
28. Brev. germ. 1 090 197/1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 19 799.
29. Brev. amer. 3 119 856/1964; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 11 940 *b*.
30. Brev. englez 806 903/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 12 237.
31. Brev. germ. 949 228/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 4 209 *j*.
32. Brev. germ. 1 175 666/1964; Chem. Abstr., **63**, 1965, p. 1 732 *f*.
33. Brev. amer. 2 875 225/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 17 055.
34. Brev. germ. 844 896/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 10 172.
35. Brev. germ. 848 810/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 16 291 *b*.
36. Brev. amer. 2 757 183/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 7 411.
37. Brev. franc. 1 071 628/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 6 155.
38. Brev. amer. 2 908 704/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 5 570.
39. Brev. amer. 2 847 440/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 3 156.
40. Brev. amer. 2 680 127/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 4 718.
41. Brev. franc. 1 071 629/1959. Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 6 155.
42. Brev. germ. 952 086/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p, 4 209.
43. Appl. Oland. 6 403 043/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 6 431 *f*.
44. Brev. franc. 1 386 090/1964; Bull. Off. Propr. Ind., **6**, 1965, p. 795.
45. Brev. amer. 2 999 873/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 13 930.
46. Brev. amer. 2 733 254/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 1 393 *b*.
47. Brev. englez 976 091/1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 7 683 *d*.
48. Brev. amer. 2 938 054/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 19 592.
49. Brev. amer. 2 839 559/1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 17 192.
50. Brev. amer. 2 986 576/1961; Chem. Abstr., **57**, 1963, p. 13 676.
51. Brev. amer. 2 835 692/1958.
52. Brev. amer. 2 891 983/1959.
53. Brev. amer. 2 885 420/1959.
54. Brev. amer. 2 885 421/1959.

Scanned with OKEN Scanner

55. Brev. englez 893 902/1962.
56. Brev. amer. 3 035 078/1962.
57. Brev. englez 874 951/1961.
58. *Cole, H. N.* Chem. Eng. Date Ser Ind. Enj. Chem., **3**, 1958, p. 213.
59. *Dombrow, H.* Polyurethans, New York, Reinhold Publ. Corp., 1957.
60. *Siggia, S.* Ind. Eng. Chem. Analyt Ed., **20**, 1948, p. 1 084.
61. *Karten, D. S., Ma, T. S*, Microchem. J., **3**, 1959, p. 507.
62. *Stagg, H.* Analyst., **71**, 1946, p. 557.
63. *Marcali, K.* Analyt. Chem.. **29**, 1957, p. 552.
64. *Lord, S. S.* Analyt. Chem., **29**, 1957, p. 497.
65. *David, D.* Analyt. Chem., **35**, 1 963, p. 37.
66. *Finkelstein, A. I., Roghinskaia, T. N., Balabanova, P. N., Malacevskaia, F. L. Fişer, A. M., Macin, G. P.* Zavodskaya Lab, **25**. 1959 p. 932—934.
67. *Felton, W. R*, în: Gas Chromatography, New York, Academic Press, 1958, p. 131.
68. *Steingiser, S., Darr, W. C. Hardy, E. E.* Analyt. Chem., **31**, 1959, p 1 261.
69. *Kostin, D. I., Kapteva, M* A. Zavodskaya Lab , **29**, 1963, p.669.

VIII

COMPUŞI HETEROCICLICI

1. *bis*-(3-CLOR-METIL)-OXETANUL

a. Generalităţi

Polimerul termoplastic al *bis*-(3-clor-metil)-oxetanului (pentona) prezintă o variaţie mică de volum lichid-solid, cristalizare lentă şi bună stabilitate dimensională, ceea ce permite utilizarea lui în construcţia unor obiecte tehnice. Datorită rezistenţei la coroziune este propus în ultima vreme pentru construcţia sau placarea utilajului chimic (ventile etc.) suportînd condiţii severe de coroziune.

Fabricarea acestui monomer se bazează pe pentaeritrită care se obţine la rîndul ei din acetaldehidă şi formaldehidă.

În afară de derivatul diclorurat s-au obţinut polimeri interesanţi prin proprietăţile lor şi de la alţi oxetani, prezentaţi în tabela VIII. 1 [1].

Tabela VIII.1

Caracteristicile fizice ale unor oxetani

Formula brută	Substituienţii în poziţia 3	Caracteristicile fizice ale monomerului, °C	Caracteristicile fizice ale polimerului
$C_5H_8Br_2O$	$-CH_2Br$ $-CH_2Br$	p.f. 121	cristalin p.t. 220°C
$C_5H_8Cl_2O$	$-CH_2Cl$ $-CH_2Cl$	$p.f._{17}$ 91 p.t. 19	cristalin p.t. 180°C
$C_5H_8F_2O$	$-CH_2F$ $-CH_2F$	$p.f._{29}$ 56	cristalin p.t. 135°C
$C_5H_8J_2O$	$-CH_2J$ $-CH_2J$	p.t. 49	cristalin p.t. 290°C
$C_5H_8O_3S$	$-CH_2>SO_2-$ $-CH_2>SO_2-$	$p.f._{15}$ 153 p.t. 162	cristalin p.t. 220°C
C_5H_9ClO	$-CH_3$ $-CH_2Cl$		cauciucos

b. Posibilităţi de obţinere

Oxetanii se prepară prin dehidrohalogenarea 1,3-halogenhidrinelor (sau a halogenhidrinacetaţilor) prin tratare cu alcalii concentrate la temeperatură înaltă [2—5].

Dacă atomul de carbon central este substituit cu grupe negative, ciclizarea se realizează la temperatură joasă, cu puţine reacţii secundare. Astfel, deşi derivă de la o structură neopentilică, pentaeritrita substituie uşor hidroxilii cu acid clorhidric în acid acetic, pentru a cicliza cu doi echivalenţi de hidroxid, cu randament bun [6, 7].

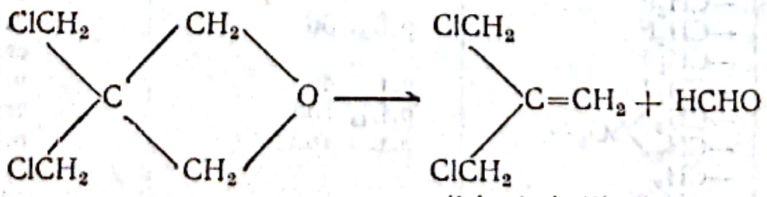
Intermediarii, clorurile pentaeritritei, se prepară din pentaeritrită şi acid clorhidric în soluţie benzenică sub presiune, la 160—200°C, în prezenţă de acid acetic glacial [8, 11]. Drept agent de halogenare se mai foloseşte şi clorură de tionil în piridină [7, 12, 13,]. Reacţia se efectuează eventual în prezenţă de catalizatori Friedel-Crafts [14—17]. O altă sinteză porneşte de la pentaeritrită 98% care se acetilează cu acid acetic glacial (eventual cu clorură de zinc) drept catalizator, cu randament teoretic. Tetraacetatul este tratat la 200°C cu acid clorhidric uscat. Randamentul în tricloracetat este de 90%, cu formarea de diclordiacetat ca produs secundar. De la tricloracetat, sinteza oxetanului se efectuează în mediu alcalin, din care oxetanul distilă pe măsură ce se formează [18].

Ciclizarea trihalogenhidrinelor se realizează în mai multe variante. Astfel, prin tratare cu hidroxid de potasiu în alcool etilic 98%, cînd după refluxare timp de circa 15 min se filtrează clorura de potasiu iar soluţia alcoolică se concentrează, reziduul fiind fracţionat, oxetanul se obţine cu un randament de 90% [7]. Într-o altă variantă trihalogenhidrina se refluxează sub curent de azot cu un exces de soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu; după neutralizarea cu acid clorhidric se continuă procesul ca în cazul precedent, obţinîndu-se un randament de 70—90% [19].

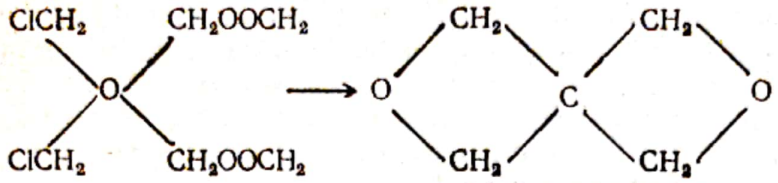
Reacţia de ciclizare se poate realiza şi în benzen cu soluţie 50% KOH. După distilarea azeotropă a apei, se filtrează clorura de potasiu, se îndepărtează benzenul şi apoi se fracţionează reziduul, obţinîndu-se un randament de 88% oxetan. În mod asemănător se transformă în oxetan şi acetatul derivatului triclorurat [20].

În loc de hidroxid de potasiu se poate folosi drept agent de condensare hidroxidul de sodiu sub formă de soluţie 50%, obţinîndu-se în acest caz un randament de circa 91% [21]. Prelucrarea constă în distilare cu abur (cu recuperarea apei distilate).

Ca urmare a reacţiilor secundare, la ciclizare se formează diclor-izobutilenă prin desfacerea ciclului oxetanic şi spiran cu temperatura de topire de 83—86°C:



diclor-izobutilenă



2,6-dioxospiro-heptan

Metodă preparativă de laborator. Sinteza triclorurii pentaeritritei are loc la presiune atmosferică în mediu de acizi organici cu masă moleculară peste 100, sau în xilen, la 120—130°C, sub introducere de acid clorhidric. Temperatura se ridică la 180—200°C, cu separare de apă. Schema unei instalații de laborator este reprezentată în fig. VIII.1.

Separarea produsului de reacție se efectuează prin distilare în vid, la 12 mm Hg cu randament de 75%. Acest randament depinde de temperatura de reacție (fig. VIII.2) și scade o dată cu mărirea cantității de acid organic prezent (fig. VIII.3). Produșii secundari — în special diclorură-diester — pot fi folosiți în alte șarje.

A doua fază se efectuează prin acțiunea soluției apoase, de 20% NaOH asupra triclorhidrinei,

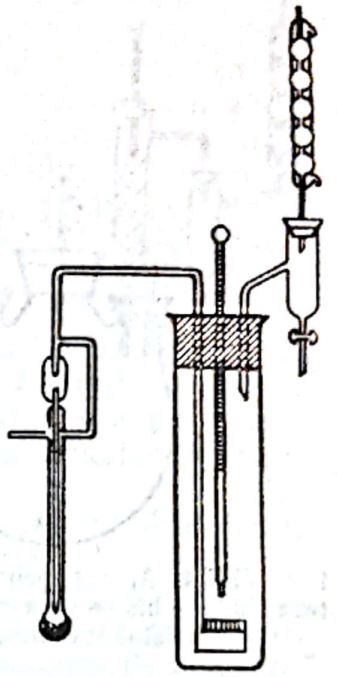


Fig. VIII.1. Schema aparatului pentru sinteza de laborator a triclorurii pentaeritritei.

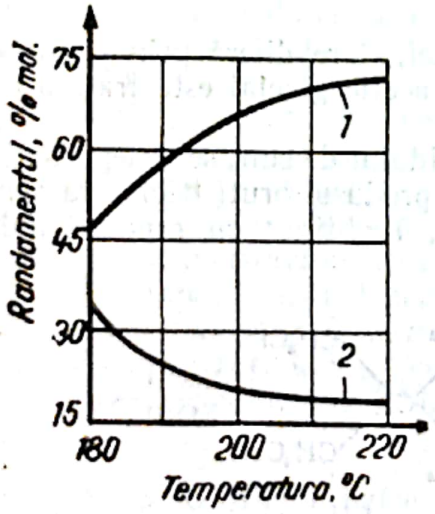


Fig. VIII.2. Influența temperaturii asupra formării esterului triclorhidrinei pentaeritritei:

1 — randamentul în triclorhidrină-monoesteri; *2* — randamentul în diclorhidrină-diester.

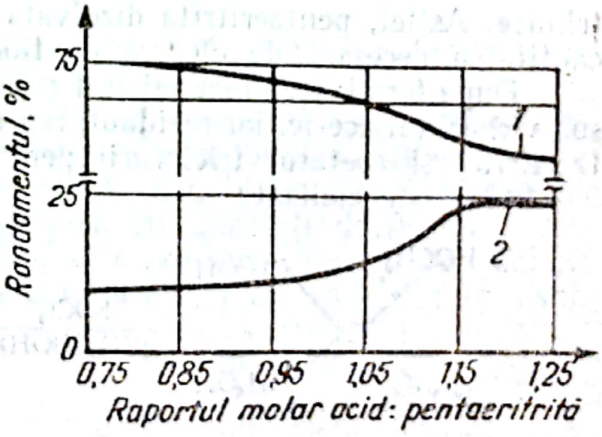


Fig. VIII.3. Influența cantității de acid organic asupra formării triclorhidrinei pentaeritritei:

1 — randamentul în triclorhidrină monoester; *2* — randamentul în diclorhidrină-diester.

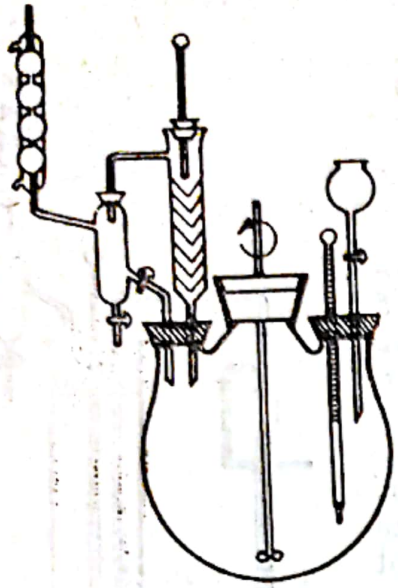


Fig. VIII.4. Aparat pentru sinteza 3,3 — bis — (clor-metil) — oxaciclobutanului.

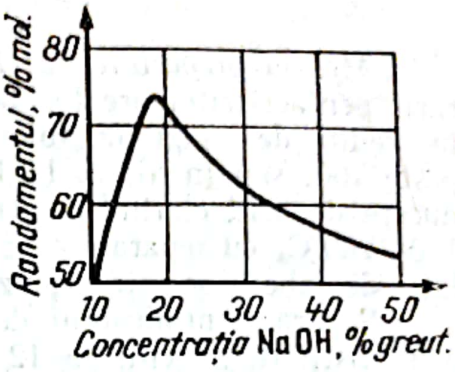


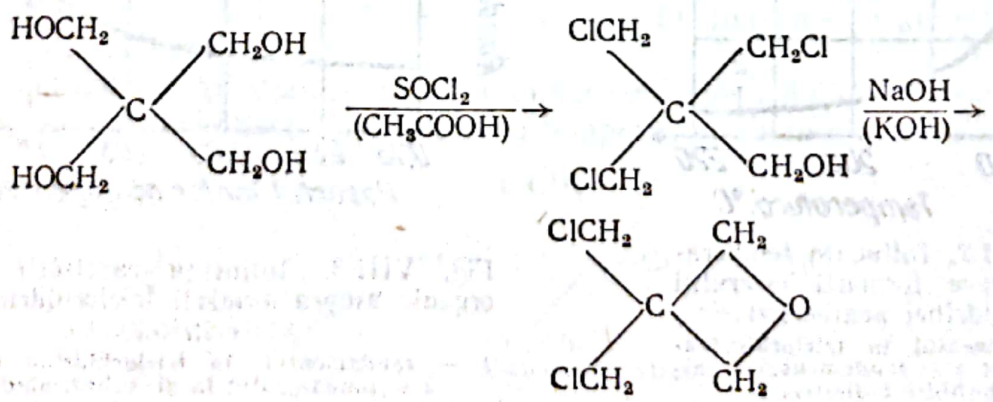
Fig. VIII.5. Relația între randamentul în oxetan și concentrația în alcalii.

la 107—108°C, cînd începe antrenarea cu apă și separarea produsului pe măsură ce se formează (fig. VIII.4). Oxetanul se usucă cu benzen și se fracționează în vid. Randamentul este de 70—73% și depinde de concentrația de alcalii (fig. VIII.5) [22].

c. Tehnologie

Se cunosc mai multe variante ale sintezei, care diferă prin detaliile tehnice. Astfel, pentaeritrita dizolvată în acid acetic glacial este tratată cu cantitatea necesară de clorură de tionil.

După terminarea reacției și degajarea bioxidului de sulf, se îndepărtează sub vid acidul acetic, iar reziduul, reprezentînd produsul brut(triclorura pentaeritritei și acetatul triclorurii pentaeritritei,) obținut cu randament de 90—91%, este ciclizat:



În procedeul industrial [21], pentaeritrita se combină stoechiometric cu acid acetic glacial în prezenţa unui catalizator într-un vas de dizolvare. Prin intermediul unui vas de alimentare, amestecul intră în partea superioară a unui reactor de hidroclorurare împreună cu un al doilea catalizator. Reacţia cu acid acetic continuă şi în timpul hidroclorurării. Acidul clorhidric anhidru necesar se prepară prin contactarea soluţiei 31% de acid clorhidric cu soluţie de clorură de calciu într-o coloană cu talere. Acidul care părăseşte coloana pe la partea superioară este răcit şi separat de picăturile antrenate într-un separator. Soluţia diluată de clorură de calciu care părăseşte baza coloanei la temperatură înaltă este regenerată prin evaporare.

Reactorul de hidroclorurare este un contactor gaz-lichid cu manta, de circa 15 m înălţime. Reacţia are loc la circa 2 at. Produsul de reacţie, monoacetatul diclorurii pentaeritritei, părăseşte reactorul pe la partea inferioară la circa 160°C. Acidul acetic distilă pe la partea superioară antrenînd apa.

După o neutralizare parţială (pentru a îndepărta acidul clorhidric liber), acidul acetic diluat este concentrat şi reintrodus în reacţie.

Acetatul triclorurii pentaeritritei răcit este tratat cu hidroxid de sodiu în reactorul de ciclizare — un vas orizontal — în care are loc şi antrenarea cu vapori a produsului final. Purificarea constă într-o succesiune de distilări. În prima distilare efectuată sub vid într-o coloană cu talere, de circa 10 m, *bis*-(3-clor-metil)-oxetanul, distilă cu o cantitate mică de apă la circa 70°C; apa decantată împreună cu acetatul triclorurii reciclizat părăsesc coloana pe la partea inferioară şi sînt recirculate. Monomerul decantat este redistilat într-o coloană. Apa părăseşte coloana pe la partea superioară, iar monomerul pe la partea inferioară a coloanei la circa 150°C şi trece la ultima coloană unde distilă pe la vîrf. Această coloană, de circa 20 m, are o diferenţă de temperatură cap-blază de circa 45°C, iar reziduul de distilare constă în special din tetraclorura pentaeritritei. Schema instalaţiei este reprezentată în fig. VIII.6.

Purificarea *bis*-(3-clor-metil)-oxetanului se efectuează prin distilare în vid după uscare pe clorură de calciu [13] sau alumină [23].

Substanţa se oxidează parţial cu oxigenul atmosferic, cu formare de peroxizi care înrăutăţesc calităţile polimerului. Ca inhibitori se folosesc: neozon A, metilen-*bis*-*terţ*-butil-fenoli-alchil substituiţi, hidrochinonă şi di-*terţ*-butil-hidrochinonă, monobenzoatul rezorcinei, în cantităţi de 0,5%.

În vederea polimerizării oxetanului, este necesară absenţa peroxizilor [24], iar pentru polimerizare cu trietil-aluminiu în heptan, se indică un nivel maxim de 50 p.p.m. apă [25].

d. Constante fizice

bis-(3-Clor-metil)-oxetanul ($C_5H_8OCl_2$) se prezintă sub formă de cristale la temperatura camerei. Principalele constante fizice sînt date în tabela VIII. 2. În literatura de specialitate este indicat şi spectrul în infraroşu [26].

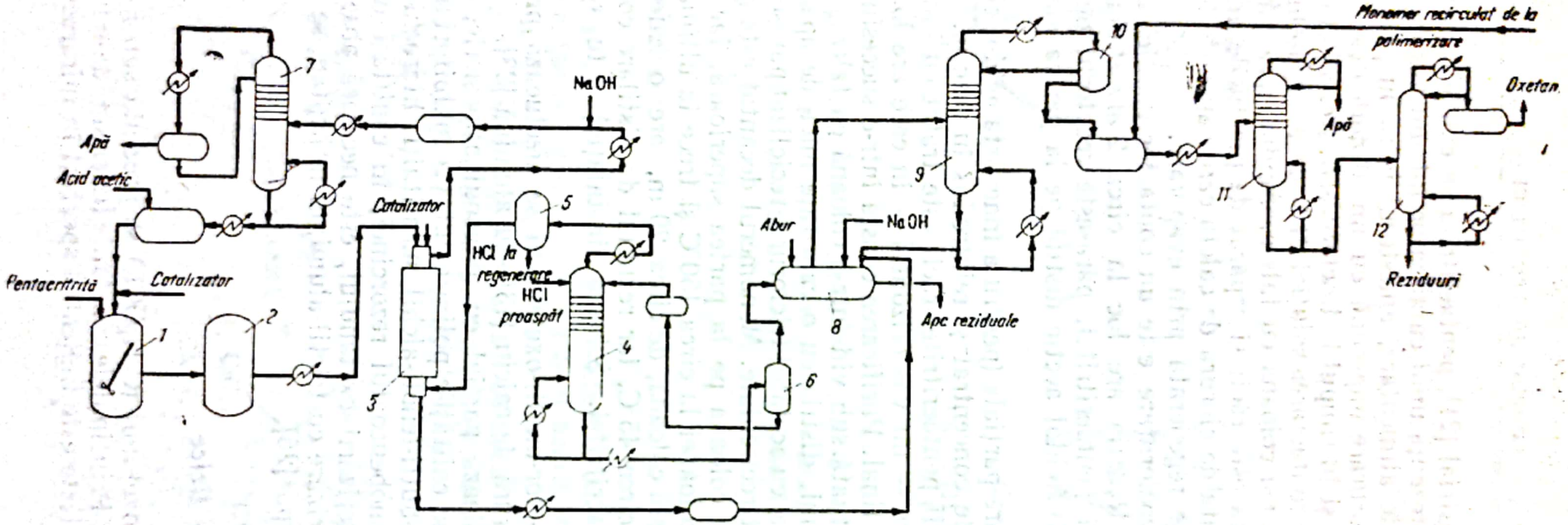


Fig. VIII.6. Schema tehnologică a instalației de obținere a *bis*-(3-clor-metil)-oxetanului:

1 — vas de dizolvare; *2* — vas de alimentare; *3* — reactor de hidroclorurare; *4* — coloană cu talere; *5* — separator; *6* — evaporator; *7* — coloană pentru recuperarea acidului acetic; *8* — reactor de ciclizare; *9* — coloană pentru distilarea oxetanului; *10* — rezervor; *11* — coloană pentru uscarea oxetanului; *12* — coloană de purificare finală.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VIII.5

Hidrogenarea furfurolului la alcool furfurilic, în fază de vapori

Catalizatorul	Temperatura °C	Viteza de volum h^{-1}	Raportul molar H_2 : alcool furfurilic	Conversia %	Randamentul în alcool furfurilic %	Bibliografie
Cu-Al	200	—	—	95	92,2	[53]
Cu-Raney + Na_2CO_3	257	—	—	—	70	[49]
Cu/ZnO + Na_2CO_3	265	0,2	4:1	—	85	
Cu/piatră ponce	150–160	—	—	—	—	[47]
Cromit de Cu/cărbune	112–192	0,2–1,5	32:1	—	26	[54]
Cromit de Cu/bile de sticlă	98–146	1,1–4,3	20:1	—	76,5	—
Co-Al	100–140	—	—	95	—	[55]
Cu-Al	80	—	—	100	—	—
Cu + metal alcalin sau alcalino-pămîntos	—	—	—	—	—	[56]
Ni-Cu	110	—	0,5	—	97	[57]
Fe-Cu	100	—	—	—	60	—
Ni	100	—	—	—	81,6	—
Ni-Raney	170	—	—	—	—	[58]

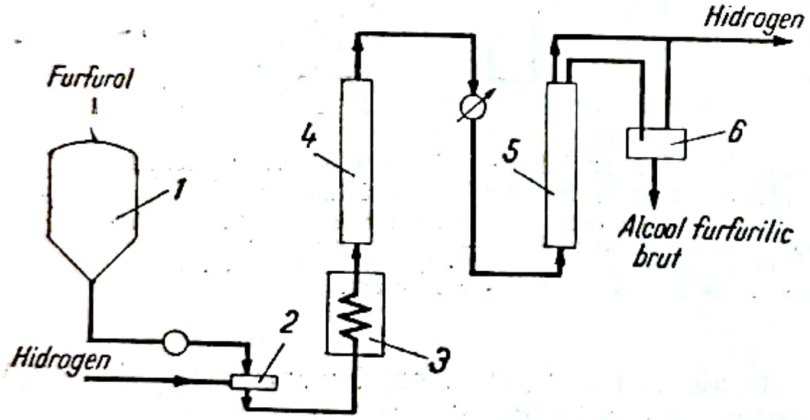


Fig. VIII.12. Schema tehnologică a unei instalaţii de hidrogenare continuă în fază lichidă a furfurolului:
1 — rezervor; *2* — compresor; *3* — preîncălzitor; *4* — reactor; *5,6* — separatoare gaz-lichid.

Tabela VIII.6

Reducerea furfurolului pe catalizator Cu-Al

Temperatura °C	Randamentul în alcool furfurilic, %
200	92,2
253	70
253 [1])	88,5
278	58
346	55

[1]) cu Na_2CO_3

În fig. VIII. 12 este reprezentată schema unei instalaţii de hidrogenare continuă a furfurolului în fază lichidă, folosind un catalizator de cromit de cupru. Reacţia se efectuează la 250 at şi 160—170°C, cu hidrogen în proporţie de 1—2 Nm^3/kg furfurol, la debite de 2 kg furfurol/l reactor. Concentraţia catalizatorului este de 1,5% greut. cu un adaos de 1% oxid de calciu.

Drept materie primă se utilizează furfurolul tehnic cu următoarele caracteristici:

— aciditate — sub 1 mg KOH/g;
— apă — sub 0,2% greut.;
— indicele de refracţie n_D^{20} — 1,5248 ± 0,010.

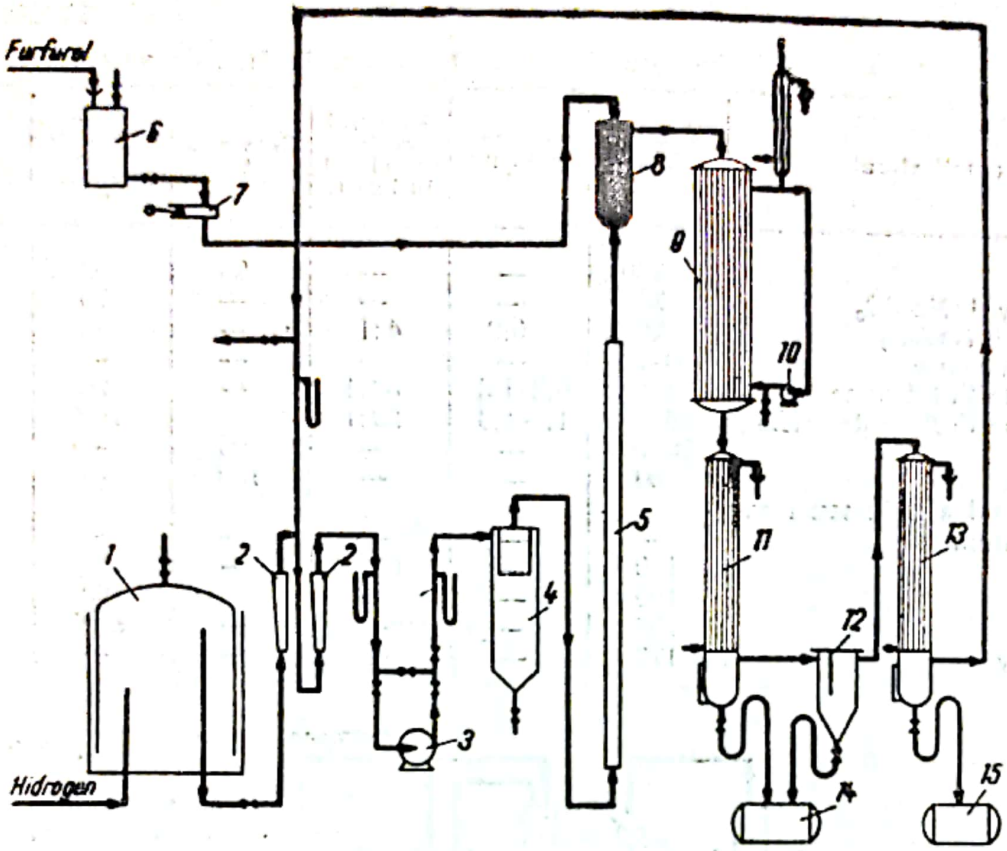


Fig. VIII.13. Schema tehnologică a unei instalaţii de obţinere a alcoolului furfurilic prin hidrogenarea furfurolului în fază de vapori:
1 — gazometru; *2* — rotametre; *3* — suflantă; *4* — separator de picături de ulei; *5* — preîncălzitor; *6*—rezervor pentru furfurol; *7* — pompă pentru furfurol; *8* — evaporator; *9* — reactor; *10* — pompă pentru ulei; *11*, *13* — condensatoare; *12* — separator de picături; *14*,*15* — rezervoare.

Se afirmă obţinerea de alcool furfurilic cu randament mare (85—90%) care după distilare, produsul cu 98% puritate, conţine sub 1% furfurol.

În fig. VIII. 13 este reprezentată schema unei instalaţii de hidrogenare a furfurolului în fază de vapori. Hidrogenul proaspăt dintr-un gazometru se reuneşte cu cel recirculat şi este trimis de o suflantă într-un preîncălzitor. Furfurolul proaspăt distilat, este trimis dintr-un rezervor cu ajutorul unei pompe dozatoare în evaporator, unde se întîlneşte cu hidrogenul preîncălzit. Amestecul de reactanţi pătrunde în reactorul multitubular, încălzit fie cu circulaţie de ulei cald, fie cu un amestec de glicol-apă la fierbere. Reactorul poate fi confecţionat din cupru sau din oţel inoxidabil. Produsele de reacţie trec prin două condensatoare; alcoolul furfurilic brut este colectat în rezervoare, iar excesul de hidrogen se recirculă, după purjarea unei mici cantităţi. Purificarea alcoolului furfurilic se realizează prin distilare.

Perioada de funcţionare a catalizatorului tip Cu-Raney la 170°C este de circa 12 h, după care se ridică temperatura la 200°C şi se reactivează catalizatorul timp de 4 h în curent de azot.

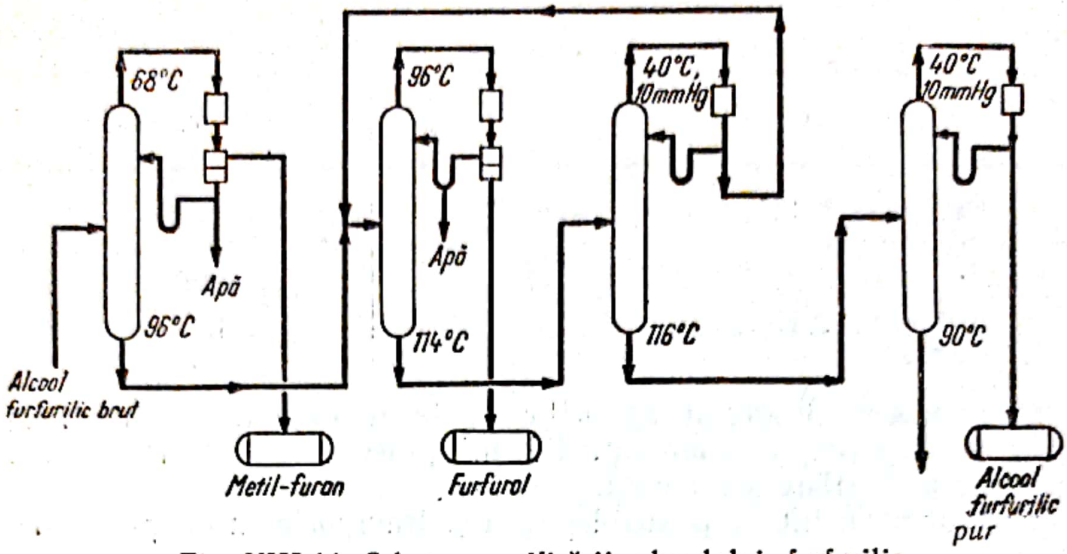


Fig. VIII.14. Schema purificării alcoolului furfurilic.

Măsuri deosebite de prevedere trebuie luate pentru a evita contactul catalizatorului cu oxigenul atmosferic.

Ca produse secundare se formează (circa 0,05 kg/kg alcool) metil-furan.

Luîndu-se un raport molar hidrogen: furfurol de 25:1 și un timp de contact de circa 1 s, se obțin conversii de 90% și randamente asemănătoare.

Purificarea alcoolului furfurilic brut se efectuează printr-o serie de distilări succesive, a căror schemă este reprezentată în fig. VIII.14.

Din prima coloană se separă metil-furanul ca azeotrop cu apa, cu temperatura de fierbere 68°C; un vas florentin separă metil-furanul și trimite apa ca reflux. În a doua coloană se separă de asemenea ca azeotrop, furfurolul nereacționat. În coloana a treia (10 mm Hg presiune) se anhidrizează alcoolul furfurilic la 40°C, separîndu-se un cap de distilare; acesta se separă apoi în apă cu circa 20% alcool furfurilic și apă, care se reintroduce la distilare în a doua coloană.

Ultima coloană lucrînd, de asemenea, sub presiune de 5—10 mm Hg, servește la purificarea finală prin separarea alcoolului furfurilic, drept distilat la 80°C, iar din blază se evacuează reziduurile. După colectare, aceste reziduuri se redistilă periodic, pentru separarea restului de alcool pe care îl mai conțin.

În tabela VII.7 se dau condițiile de calitate pentru alcool furfurilic.

Alcoolul furfurilic prezintă o toxicitate moderată; pericolul de incendiu este mic. Limitele de explozie în amestec cu aerul sînt 1,8—16,3% vol. între 70 și 120°C. Mult mai accentuat este pericolul prezentat de materia primă, furfurolul, cu limită admisă în aer de 5 p.p.m. (20 mg/m³ aer) și foarte sensibil la urmele de acizi sau de baze, care-l rezinifică cu explozie. Metil-furanul, produs secundar, este toxic și datorită caracterului eteric poate da explozii.

Alcoolul furfurilic tehnic poate avea o culoare galbenă; el este solubil în apă la temperatura de peste 21°C. Cu timpul solubilitatea sa scade din cauza deshidratării intermoleculare, accelerată de căldură sau de acizi.

Tabela VIII.7

Condiţiile de calitate pentru alcoolul furfurilic

Condiţia	Valoarea
Greutatea specifică la 20°C, gf/cm³	1,134—1,137
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,485—1,488
Apă, % max.	0,3
Aciditatea	absentă
Punctul de tulburare, °C max.	10
Furfurol, % max.	0,7

Degradarea alcoolului furfurilic poate fi inhibată prin adăugarea de baze organice (tripropil-amină). Se menţionează stabilizarea alcoolului furfurilic prin distilare cu alcalii.

Alcoolul furfurilic se poate depozita şi transporta în recipiente de oţel fără măsuri speciale.

d. Constante fizice

Alcoolul furfurilic este un lichid incolor, solubil în apă şi dizolvanţi organici, ale cărui constante fizice principale sînt date în tabela VIII. 8.

Tabela VIII.8

Constantele fizice ale alcoolului furfurilic

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	98,10
Temperatura de topire, °C	—14,03
Temperatura de fierbere la 750 mm Hg, °C	171,0
Densitatea d_4^0, g/cm³	1,135
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,486
Viscozitatea la 25°C, cP	4,62
Temperatura de inflamabilitate (în vas deschis), °C	75
Presiunea de vapori la diferite temperaturi, mm Hg:	
la 40°C	1,8
60°C	6,3
80°C	20,3
100°C	53,5
120°C	127,4
140°C	271,0
Căldura specifică la 0°C, cal/g · grd	0,472
Căldura de topire, cal/g	31,8
Căldura de ardere, cal/g	6 206,6
la volum constant	
la presiune constantă	6 209,6
Energia liberă de formare a lichidului la 25°C, cal/mol	—36,880
Entropia de formare a lichidului din elemente la 25°C, cal/mol · grd.	—97,86
Entalpia de formare ΔH° (lichid la 25°C), cal/mol	—66,060
Entropia S (lichid la 25°C), cal/mol · grd.	51,58

Scanned with OKEN Scanner

În tabela VIII. 9 este prezentat echilibrul vapori-lichid la 25 mm Hg pentru sistemul furfurol-alcool furfurilic [59].

Tabela VIII.9

Echilibrul vapori-lichid la 25 mm Hg pentru sistemul furfurol-alcool furfurilic

Temperatura de echilibru la 25 mm Hg	Fracţiile molare	
	Furfurol în vapori	Furfurol în lichid
68,5	1,000	1,000
68,8	0,973	0,953
69,5	0,912	0,858
70,9	0,821	0,714
72,3	0,727	0,590
73,2	0,664	0,521
75,0	0,560	0,405
76,5	0,477	0,322
78,4	0,330	0,201
81,1	0,147	0,079
85,0	0,000	0,000

e. Metode de analiză

Conţinutul în alcool furfurilic al amestecurilor care îl conţin se determină prin cromatografie de gaz-lichid [60], separîndu-l de silvan şi furfurol pe o coloană de aluminiu de 2 m, conţinînd *p*-izooctil-fenol-polietilen-glicol-eter pe suport de clorură de sodiu [61].

Alte metode, mai puţin precise, implică distilarea metil-furfuranului cu vapori de apă şi dozarea alcoolului furfurilic prin acetilare în piridină [62] sau pe bază de curbe etalon ale constantelor fizice [63].

La alcoolul furfurilic tehnic se mai determină:

— greutatea specifică şi indicele de refracţie prin metode fizice;

— umiditatea prin distilare azeotropă cu benzen;

— aciditatea, prin titrare în soluţie apoasă;

— cantitatea de polimer, prin dizolvare în apă (1 : 2) şi răcire pînă la apariţia norului;

— conţinutul în furfurol, prin reacţia cu bisulfit de sodiu şi titrarea excesului de bisulfit [62];

— metil-furanul, prin antrenarea cu vapori de apă menţionat anterior şi măsurarea stratului organic separat.

Calitatea alcoolului furfurilic poate fi, de asemenea, apreciată prin urmărirea variaţiei indicelui de refracţie la polimerizarea timp de 30 min la 99°C cu 10% catalizator (soluţie din 4% acid fosforic 85% în apă).

BIBLIOGRAFIE

1. *Wilson, W. C.* Org. Synth. Coll, vol. II, New York. John Wiley. 1951.
2. *Issoire, J.* Mem. Poudres, **42**, 1960, p. 333; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 14 421 *h*.
3. Brev. amer. 2 709 704/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 7 156 *c*.
4. Brev. englez 803 178/1958; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 6 985 *b*.
5. *Salcinkin, A. P., Lapkova, L. B.* J. Prikl. Him., **31**, 1958, p. 1 902.
6. *Dimov, K.* God. Him. Tehn. Inst., **3**, 1956, p. 199; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 14 155 *b*.
7. *Calingeart, G., Edgar, G.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948. p. 210.
8. *Woycik, B. H.* Chem. Eng., **60**, nr. 12, 1953, p. 150.
9. *Dunlop, A. P.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 204.
10. *Fodor, G., Beregi, L., Kallay, F.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **15**. 1958, p. 315.
11. *Smith, H. A., Fuzek, J. P.* J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 415.
12. *Hodossy, L., Peter, I., Haidegger, E.* Magyar, Kém. Lapja, **19**, 1964, p. 196.
13. *Pşemeţchi, V., Cristea, E., Săndulescu, D.* Rev. Chimie, nr. 9, 1958, p. 435.
14. *Orloff, N. A.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **4**, 1934, p. 286.
15. *Natta, G., Rigamonti, R., Beati, E.* Chimica e Industria, **23**, 1941, p. 117.
16. *Smith, H. A.* În: Emmet tP. H. „Catalysis", vol. 5, New York, Reinhold Publ. Corp., 1957, p. 230.
17. *Burdik, R., Adkins, H.* J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1934. p. 438.
18. *Kaufman, A., Adams, R.* J. Amer. Chem. Soc., **45**, 1923, p. 3 029.
19. Brev. englez 710 447/1954; Chem. Abstr., **49**, 1955, p. 11 719.
20. *Katsuno, J.* Bull. Chem. Soc. Japan, **21**, 1944, p. 69; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 1 476.
21. Brev. englez 605 922/1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 1 064.
22. Brev. englez 627 293/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 2 564.
23. *Rapaport, F., Rapaport, I.* J. Prikl. Him., **11**, 1938, p. 723.
24. *Covert, A., Connor, R., Adkins, H.* J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 1 651.
25. *Mizuguchi, T., Iwase, A.* J. Soc. Chem. Ind. Japan, **46**, 1943, p. 1 037; Chem. Abstr., **46**, 1948, p. 6353.
26. *Mizuguchi, T.* J. Soc. Chem. Japan, **46**, 1943, p. 1 040; Chem. Abstr. **42**, 1948, p. 6 802.
27. Brev. amer. 2 400 959/1945; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 4 860.
28. *Connor, R., Folkers, W., Adkins, H.* J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 1 139.
29. *Katsuno, I.* J. Soc. Chem. Ind. Japan, **46**, 1943, p. 114; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 1 718.
30. Brev. amer. 2 077 049/1937; Chem. Zentr. **II**, 1937, p. 141.
31. Brev. japon. 153 860/1942; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 3 464.
32. Brev. ung. 132 763/1944; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 4 301.
33. *Sugino, I., Furumi, S.* J. Chem. Soc. Japan, **62**, 1941, p. 1 057; Chem. Abstr., **41**, 1947, p. 3 092.
34. *Adkins, H., Connor, R.* J. Amer. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 1 091.
35. *Adkins, H., Connor, R.* J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 4 678.
36. *Calingaert, G., Edgar, G.* Ind. Eng. Chem., **26**, 1934, p. 878.
37. Brev. amer. 2 137 407/1938; Chem. Abstr., **33**, 1939, p. 1 758.
38. Brev. englez 410 148/1934; Chem. Abstr., **28**, 1934, p. 6 157.
39. Brev. amer. 2 094 975/1937; Chem. Zentr., **II**, 1938, p. 1 458.
40. Brev. ital. 439 947/1948; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 5 975.
41. Brev. spaniol 207 130/1953; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 7 600.
42. *Burnette, L. W., Johns, I. B., Holdren, R. F., Nixon, R. M.* Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 502.
43. *Roberti, C., Rippanelli, E., Balducci, A., Taramano, M.* Ann. Chim., Italia, **46**, 1955, p. 193—204.
44. *Sultanov, A. S., Maslenicova, V. A.* J. Prikl. Him., **32**, 1959, p. 595.
45. *Beregi, L. G., Kallay, F.* Chimie et Industrie, **78**, 1957, p. 347.
46. Brev. amer. 2 445 714/1948; Chem. Abstr., **42**, 1948, p. 8 214.
47. Brev. amer. 2 456 187/1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 2 218.
48. Brev. franc. 973 322/1951; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 3 330.
49. Brev. englez 621 743/1941; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 7 049.

Scanned with OKEN Scanner

50. *Truda, K., Yoshida, S., Jameda, M., Manya, Y.* J. Pharm. Soc. Japan, **66**, 1946, p. 58—59; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 6 182 *g*.
51. Brev. englez 734 118/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 7 871.
52. Brev. amer. 2 754 304/1956.
53. *Bremmer, W., Keyes, L.* J. Chem. Soc., **1947**, p. 1 068.
54. *Brown, H., Nixon, L.* Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 382.
55. Brev. englez 627 293/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 2 564.
56. Brev. austtr.. 135 530/1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 4932.
57. *Lukes, L., Wilson, H.* J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4 790.
58. *Scipioni, A.* Tehnica ital., **8**, 1953, p. 297; Chem. Abstr., **48**, 1954, p. 12 070.
59. *Wingard, R. E., Durant, W. S.* J. Alabama Acad. Sci. **27**, 1955, p. 11; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 10 469.
60. *Suikin, N. I., An, V. V.* Zavodsk. Lab., **27**, 1961, p. 976.
61. *Haneş, A., Săndulescu, D.* Rev. Chimie, **12**, nr. 11, 1961, p. 664.
62. *Dunlop, A. P., Trimble, P.* Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., **11**, 1939, p. 602.
63. *Nagy, S. B.* Acta Chim, Acad. Sci. Hung., **12**, 1957, p. 15.

Scanned with OKEN Scanner

IX

ALȚI MONOMERI

A. COMPUȘI HALOGENAȚI

DICLOR-ETANUL

a. Generalități

Diclor-etanul reacționează cu polisulfura de sodiu cu formarea unui polimer (tiocol) cu proprietăți de elastomer.

Diclor-etanul este, de asemenea, un intermediar important. El stă la baza unui procedeu pentru fabricarea clorurii de vinil și a etilen-diaminei. Se mai utilizează ca dizolvant în industria lacurilor, pentru extracția uleiurilor și a grăsimilor, ca dizolvant pentru policlorura de vinil, la degresarea metalelor, deparafinarea uleiurilor și dezuleierea parafinei etc. Cantități mari de diclor-etan se folosesc ca adaos la tetraetil-plumb, în amestecuri antidetonate.

Producția de diclor-etan atinge tonaje importante, datorită multiplelor sale utilizări.

În tabelele IX.1 și IX.2 se prezintă unele date privind producția și distribuția utilizărilor diclor-etanului. După cum rezultă, principala sa utilizare o constituie fabricarea clorurii de vinil. Peste 50% din producția de clorură de vinil se obține pe această cale.

Tabela IX.1

Producția de diclor-etan în principalele țări capitaliste, în mii t/an

Țara producătoare	1964	1968
S.U.A.	940	1290
R.F.G.	25	363
Anglia	131	131
Franța	6	355

Scanned with OKEN Scanner

Tabela IX.2

Distribuţia utilizărilor diclor-etanului în SUA (1959)

Utilizările	$10^3 \cdot t$	%
Clorură de vinil	308,4	76,8
Aditivi pentru benzine	58,1	14,5
Alte domenii (tiocol, fumigene, dizolvanţi)	34,9	8,7

b. Posibilităţi de obţinere

Principala metodă de obţinere a diclor-etanului se bazează pe reacţia de adiţie a clorului la etilenă:

$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2 - CH_2Cl \quad \Delta H = -41 \text{ kcal/mol}$$

O variantă a reacţiei de clorurare a etilenei constă în combinarea ei cu reacţia de obţinere a clorului prin oxidarea acidului clorhidric. Un amestec de etilenă, acid clorhidric şi oxigen sau aer, eventual împreună cu un diluant (diclor-etan sau azot) [1] se trec peste un catalizator, de exemplu clorură cuproasă [2,3] pe suport de oxid de aluminiu [3], silicat de cupru pe silicaţi, la temperaturi de 180—280°C şi la presiuni pînă la 14 at:

$$H_2C = CH_2 + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow ClCH_2 - CH_2Cl + H_2O$$

La un raport molar oxigen: acid clorhidric: etilenă de 1 : 3,3 : 1,05, cu alumină impregnată cu oxid de cupru şi la o încărcare de 0,5 kg reactanţi/kg catalizator · h, se obţine un produs de reacţie cu 16,2% mol. cloruri organice, în principal diclor-etan, 72% mol. apă şi 8,8% mol. HCl. Randamentul total faţă de etilenă este de 90,7%, iar faţă de acid clorhidric de 97,7%. Se poate realiza reacţia şi într-un sistem cu strat mobil de catalizatori, în trei zone distincte: 1) oxidarea clorurii cuproase cu aer, 2) reacţia dintre acid clorhidric şi oxiclorură de cupru pentru a da clorură cuprică, 3) reacţia dintre etilenă şi clorură cuprică.

Diclor-etanul se poate obţine şi prin clorurarea etanului, de exemplu cu clor în absenţa luminii şi cu fluor ca activator, la 15°C [4], sau cu acid clorhidric la 390 ± 5°C, pe catalizator $CuO—CuCl_2$, alături de alte produse clorurate [5]. Produsul principal este însă izomerul 1,1-, la raport 9—14 : 1 faţă de izomerul 1,2.

Diclor-etanul rezultă ca produs secundar la fabricarea etilen-clorhidrinei (circa 8—9 kg diclor-etan/100 kg etilen-clorhidrină).

În prezent, circa 85% din cantitatea totală de diclor-etan se produce prin adiţia clorului la etilenă. În plină dezvoltare este procedeul de obţinere din etilenă, acid clorhidric şi oxigen, datorită dispunerii de cantităţi crescînde de acid clorhidric rezultat de la sinteza clorurii de vinil, de la clorurări organice sau din alte fabricaţii (de exemplu izocianaţi).

c. Tehnologie

Reacţia de adiţie a clorului la etilenă este puternic exotermă; echilibrul reacţiei este mult deplasat spre formarea diclor-etanului pînă la temperaturi de 1 000°C. Cinetica adiţiei clorului la etilenă în dizolvanţi nu mai puţin polari decît acidul acetic este de ordinul 2, fiind proporţională cu concentraţia etilenei şi a clorului. Adiţia decurge după un mecanism heterolitic.

Prin reacţia dintre etilenă şi clor în fază gazoasă se obţine pe lîngă produsul de adiţie şi produşi de substituţie ulterioară. La —20°C, în absenţa catalizatorilor cu viteză mică de reacţie, se formează doar 1,2-diclor-etan. La 0°C, produsul de reacţie conţine 69% 1,2-diclor-etan, 21% triclor-etan, iar la + 25°C — 28% 1,2-diclor-etan, 53% tricol-etan, pe lîngă produşi superiori de clorurare [6].

Reacţia paralelă posibilă, de substituţie a etilenei, cu formare de clorură de vinil, nu are loc pînă la temperaturi de 250—350°C [7].

Substituţia ulterioară a diclor-etanului este micşorată de prezenţa catalizatorului [8], de exemplu clorură de calciu.

Pentru a evita reacţiile secundare de substituţie se lucrează cu exces de etilenă şi în condiţii blînde; pentru preluarea căldurii de reacţie se utilizează un dizolvant. Reacţia se realizează practic prin barbotarea etilenei şi clorului în diclor-etan [9], sau trecînd etilena şi clorul printr-o coloană cu umplutură în contracurent cu diclor-etan [10, 11], la temperaturi de 25—50°C şi presiune aproximativ atmosferică. Se poate lucra şi în alt dizolvant, de exemplu o hidrocarbură clorurată [12]. Randamentul mai mic cu 5—9% din cauza reacţiilor de substituţie, poate fi mărit cu un adaos de 5% oxigen în curentul de gaz sau 1 g iod/l dizolvant [13]; un adaos de 0,05—0,25% $FeCl_3$ poate, de asemenea, să micşoreze conţinutul în produşi de substituţie pînă la 1,75% [14—16].

Însăşi dizolvantul are o influenţă asupra substituţiei [13], tetraclor-etanul fiind din acest punct de vedere un dizolvant mai bun decît diclor-etanul, iar acesta mai bun decît benzenul.

Reacţia de adiţie a clorului la etilenă se poate realiza şi în fază de vapori [17, 18] la temperaturi de peste 200°C, eventual în prezenţă de bauxită activată [18]. Adăugîndu-se un volum de oxigen pentru a reduce substituţia se obţine o conversie de 82% a etilenei într-un produs clorurat cu 86% 1,2-diclor-etan.

Reacţia dintre clor şi etilenă se conduce cu exces de etilenă; în prezenţă de exces de clor poate avea loc explozie. În aceste condiţii, substituţia ulterioară a diclor-etanului este mult redusă [19] dacă etilena este pură, dar atinge 10% în cazul prezenţei altor olefine care consumă în plus inutil clor, reacţionînd mult mai repede cu clorul decît etilena. Cu multă atenţie trebuie eliminată acetilena care poate provoca explozii.

Etilena, cu o puritate de peste 90%, poate conţine diluanţi ca hidrogen sau metan dar nu impurităţi mai grele decît propanul. Se poate lucra cu fracţiune C_2 cu 40% etilenă, dar fără acetilenă.

Clorul folosit este cel uzual lichefiat, sub presiune, şi vaporizat înainte de reacţie. Cum prin utilizarea diclor-etanului pentru sinteza clorurii de vinil

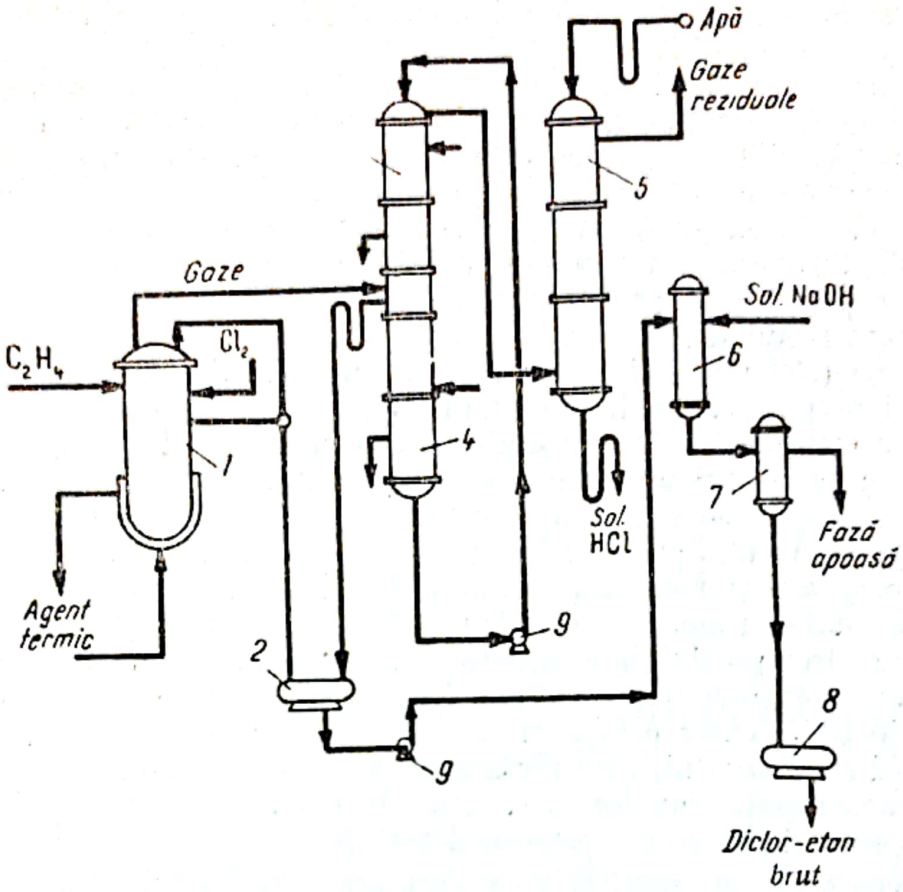


Fig. IX.1. Schema instalaţiei de obţinere a diclor-etanului:
1 — reactor; *2* — rezervor pentru diclor-etan brut; *3* — condensator; *4* — răcitor; *5* — vas de spălare; *6* — vas de neutralizare; *7* — separator; *8* — rezervor pentru diclor-etan neutralizat; *9* — pompe.

rezultă acid clorhidric, acesta poate fi reoxidat cu aer (de exemplu ca în procedeul Deacon), iar clorul rezultat, diluat cu azot, poate servi din nou la clorurarea etilenei [20].

Amestecul etilenă : clor (1,05—1,10 : 1,0 mol) se încarcă în reactor (fig. IX.1). Reacţia are loc în fază lichidă, în prezenţa unui exces de produs de reacţie. Căldura de reacţie este îndepărtată prin circularea amestecului de reacţie printr-un răcitor exterior, sau prin manta de răcire şi serpentină interioară. Cînd etilena este de puritate înaltă, reacţia este rapidă. Conţinutul reactorului se menţine la 20—40°C, la presiune de 1—1,5 at în cazul etilenei pure şi mai înaltă în cazul etilenei diluate (pînă la 20 at). Randamentul în diclor-etan este de 90—95%. Ca produse secundare rezultă acid clorhidric, diclor-propan, policlor-etani. Adiţia unor cantităţi mici de clorură ferică (0,05—0,25%), diclor-metan sau dibrom-metan măreşte randamentul reducînd substituţia la 1—2%.

Vaporii care părăsesc reactorul sînt răciţi în condensatoare dispuse în serie pentru separarea diclor-etanului, spălaţi cu soluţie alcalină diluată

pentru îndepărtarea acidului clorhidric şi evacuaţi. Gazul rezidual este format din hidrogen, metan, etilenă şi etan.

Produsele lichide din reactor, separate continuu, sînt spălate cu apă şi apoi cu soluţii alcaline de 6—8%, într-un vas cu agitator; din separator se evacuează stratul inferior de diclor-etan care este ulterior supus unei distilări la presiune atmosferică, atît pentru uscare cît şi pentru purificare.

Unul dintre reactoarele folosite are diametrul de 1,8 m şi înălţimea de 3,3 m, este construit din oţel placat cu plumb şi este prevăzut cu manta, cu agitator şi conducte pentru intrarea etilenei, a clorului şi a suspensiei de catalizator în diclor-etan.

Etilena (200 m^3/h) şi clorul (180 m^3/h) sînt alimentate prin conducte separate şi barbotează în diclor-etanul cu care este umplut reactorul. Temperatura se menţine la 40°C cu ajutorul apei de răcire de 10°C, care circulă prin manta; agitatorul uniformizează temperatura în toată masa de reacţie. Produsul de reacţie se evacuează continuu printr-un preaplin dispus imediat sub capacul reactorului pentru a lăsa un spaţiu cît mai mic pentru acumularea reactanţilor gazoşi şi a evita astfel pericolul de explozie. Excesul de etilenă se elimină o dată cu diclor-etanul. Un control suplimentar al reacţiei se realizează prin răcirea prealabilă a suspensiei de catalizator în diclor-etan.

La folosirea unui reactor tip coloană, partea superioară a acesteia se menţine, în parte chiar prin căldura degajată de reacţie, la temperatura de fierbere a diclor-etanului, care părăseşte reactorul împreună cu ceilalţi reactanţi netransformaţi, sub formă de gaz; în condensatoare succesive, răcite cu apă şi solă, diclor-etanul este condensat pentru a fi trimis la purificare.

Sinteza diclor-etanului prin oxiclorurare se realizează în prezenţa catalizatorilor uzuali ai reacţiei acidului clorhidric cu oxigenul pentru formarea clorului (v. Clorură de vinil şi fenol).

Schema unei instalaţii este reprezentată în fig. IX.2. Se folosesc reactoare multitubulare, cu catalizatorul în ţevi, răcite cu agenţi termici cu temperatură de fierbere de peste 250°C, la presiune atmosferică. Efluentul reactorului este spălat cu soluţie de acid clorhidric şi diclor-etanul brut este trimis la distilare. Din soluţia de acid clorhidric se recuperează acid clorhidric gazos, parţial anhidrizat prin reţinerea apei cu o soluţie de clorură de calciu.

Purificarea diclor-etanului se efectuează în general prin distilare. În prealabil se efectuează o distilare azeotropă pentru uscare; diclor-etanul este ulterior purificat printr-o distilare în două coloane, prima eliminînd produsele cu temperatură de fierbere mai joasă decît diclor-etanul, a doua producînd diclor-etan pur ca produs de vîrf (fig. IX.3). Pentru anumite impurităţi provenite din reactanţi se recomandă tehnici speciale, de exemplu cloroprenul se elimină prin tratarea produsului timp de 5 min cu clor la temperatura camerei [21], perclor-etanul prin formarea unui compus de adiţie cu tiouree [22].

Pentru stabilizarea diclor-etanului se utilizează cantităţi mici de alcooli, baze anorganice sau organice, de exemplu diizopropil-amină [23], N-izopropil-alen-imină, N-etil-alen-imină [24], fenoli, compuşi epoxi [25] etc.

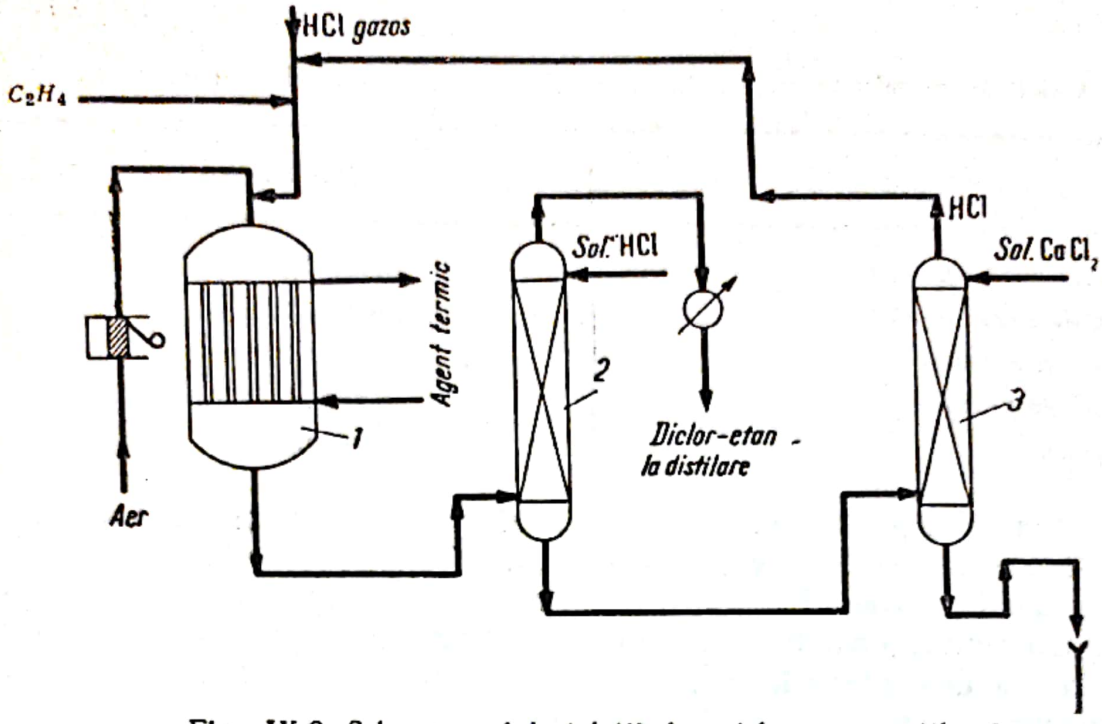


Fig. IX.2. Schema unei instalaţii de oxiclorurare a etilenei:
1 — reactor; *2* — coloană de absorbţie a acidului clorhidric; *3* — coloană de desorbţie a acidului clorhidric.

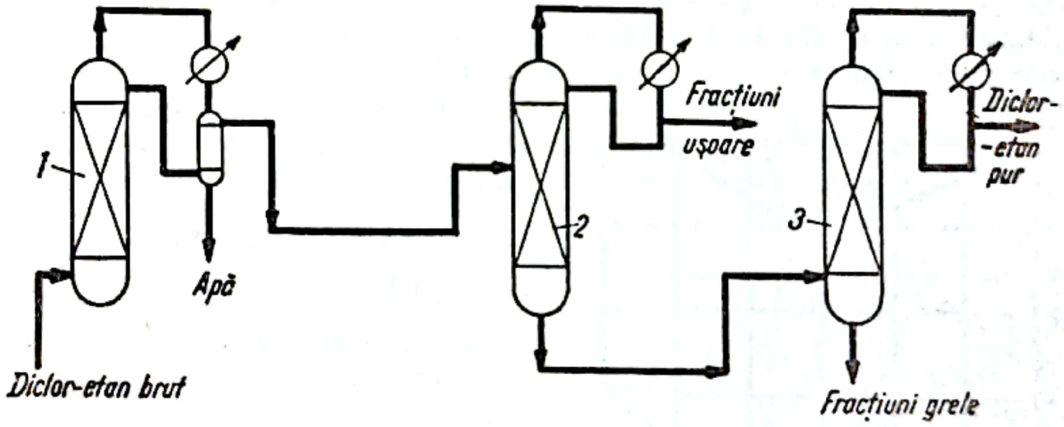


Fig. IX.3. Schema instalaţiei de distilare a diclor-etanului:
1 — coloană de distilare azeotropă; *2* — coloană pentru separarea fracţiunilor uşoare; *3* — coloană pentru separarea diclor-etanului pur.

În tabela IX.3 se dau condiţiile de calitate ale diclor-etanului pentru sinteza clorurii de vinil [26, 27].

Diclor-etanul se depozitează la temperatură ambiantă în mediu bine aerisit, la distanţă de surse de căldură şi de flăcări. Conteinerele trebuie prevăzute cu sistem pentru descărcarea electricităţii statice, care ar putea provoca incendii.

Tabela IX.3

Condiţiile de calitate impuse diclor-etanului pentru sinteza clorurii de vinil

Condiţia	Valoarea
Temperatura de topire, °C	83,5 ± 0,1
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,449—1,4452
1,2-Diclor-propilena	absent
1,1-Diclor-propilenă	absent
1,1,2-Triclor-etan	absent

Materialul depozitat trebuie să fie anhidru, deoarece în prezenţa urmelor de umiditate devine corosiv pentru oţeluri. Diclor-etanul trebuie manipulat cu echipament şi ochelari de protecţie, sub o bună ventilaţie, eventual cu mască. Concentraţia maximă admisibilă în aer este de 50 p.p.m. (200 mg/m³ aer). Limitele de explozie în amestec cu aerul sînt de 6,2—15,9% vol. Pentru stingerea incendiilor se pot folosi apă, spumă cu bioxid de carbon, sau cu tetraclorură de carbon.

1,2-Diclor-etanul este un lichid inflamabil, prezentînd un pericol mare de incendiu. Este toxic prin inhalare, prin ingestie şi prin contact prelungit cu pielea. Diclor-etanul este un iritant puternic cu efect specific asupra corneei, cu puternică acţiune narcotică. Poate da intoxicaţii cronice.

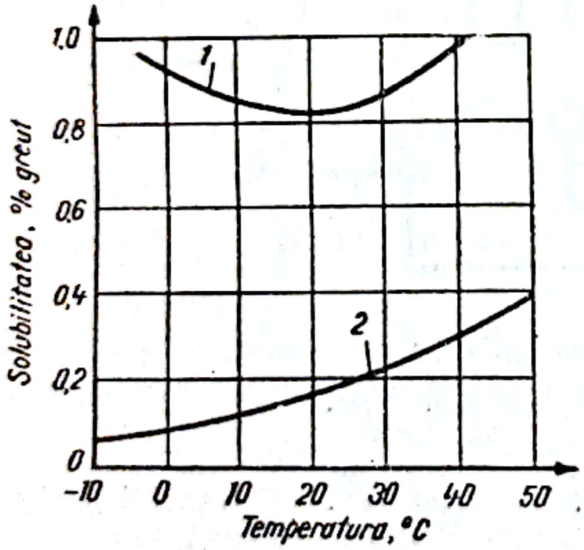


Fig. IX.4. Variaţia solubilităţii reciproce a sistemului diclor-etan:apă:
1 — diclor-etan în apă; *2* — apă în diclor-etan. Deasupra curbelor sînt regiunile de insolubilitate; dedesubtul curbelor sînd regiunile de solubilitate.

Consumurile specifice de materiale pentru obţinerea diclor-etanului sînt:

— etilenă (circa 100%), t/t	0,285 t/t
— clor, t/t	0,720 t/t
— dibrom-metan (sau diclor-metan)	urme

d. Constante fizice

Principalele constante fizice ale diclor-etanului sînt date în tabelele IX.4 şi IX.5 şi în fig. IX.4. Compoziţia unor azeotropi formaţi de diclor-etan este dată în tabela IX.6. Echilibrul lichid-vapori în sistemul acid clorhidric: diclor-etan este dat în literatura de specialitate.

Tabela IX.4

Constantele fizice ale diclor-etanului

Constanta	Valoarea
Masa moleculară	98,97
Temperatura de congelare, °C	—35,3
Temperatura de fierbere la 760 mm Hg, °C	82,4
Densitatea, g/cm³	
d_4^0	1,257
d_4^0	1,2824
Indicele de refracție n_D^{20}	1,4447
Densitatea vaporilor la temperatura de fierbere și 760 mm Hg, g/l	3,88
Căldura specifică, cal/g,	
la 20°C	0,301
la 30°C	0,305
Căldura de vaporizare la temperatura de fierbere, cal/g	77,4
Căldura de topire, cal/g	21,12
Căldura de combustie (vapori), kcal/mol	271,0
Conductivitatea termică la 20°C, cal/cm.s.grd.	$0,38 \cdot 10^{-3}$
Viscozitatea la 20°C, cP	0,8
Tensiunea superficială la 20°C, dyn/cm	37,2
Limita de explozie în amestec cu aerul, % vol.	6,2—16,9
Temperatura de autoaprindere, °C	449
Temperatura de inflamabilitate (în vas închis), °C	18
Căldura de formare la 25°C, kcal/mol	—39,6
Solubilitatea în apă la 20°C, %	0,87
Solubilitatea apei în diclor-etan la 20°C, %	0,16
Solubilitatea în dizolvanți organici	Miscibil

Tabela IX.5

Presiunea de vapori a diclor-etanului

Presiunea mm Hg	Temperatura °C	Presiunea at	Temperatura °C
1	— 44,5	2	108,1
10	— 13,6	5	147,8
20	— 2,4	10	183,5
100	29,4	20	226,5
200	45,7	30	254,0
400	64,0	40	272,0
760	82,4	50	285,0

e. Metode de analiză

Dozarea 1,2-diclor-etanului se efectuează în general prin transformarea clorului organic în anorganic prin piroliză [28] la temperatură înaltă, eventual în prezența de Fe_2O_3 [29] sau prin dehidroclorurare în soluție de hidroxid de potasiu [30, 31] și determinarea clorului prin metoda Volhard sau printr-o

Tabela IX.6

Azeotropi ai diclor-etanului

Componentul	Proporţie % greut.	Temperatura de fierbere, °C
Azeotropi binari:		
Diclor-etan Apă	91,8 8,2	71,6
Diclor-etan Tetraclorură de carbon	22,0 78,0	75,3
Diclor-etan Triclor-etilenă	59,1 40,9	82,3
Diclor-etan Metanol	65,0 35,0	59,5
Diclor-etan Etanol	66,5 33,5	71,0
Diclor-etan Propanol	60,8 39,2	72,7
Azeotropi ternari:		
Diclor-etan Etanol Apă	77,1 15,7 7,2	67,8
Diclor-etan Propanol Apă	73,3 19,0 7,7	69,7

metodă complexometrică [30]. În prezenţa altor hidrocarburi clorurate diclor-etanul se poate determina cu ajutorul spectrofotometriei [32, 33]; după distilare fracţionată în fracţiuni foarte înguste, se analizează separat fiecare fracţiune [34]. Impurităţile prezente pot fi identificate prin concentrare prin cromatografie de gaz preparativă urmată de determinări spectrometrice de masă [35].

Metodele moderne sînt de cromatografie de gaz, cu parafină sau ulei de parafină pe Celite 545 drept fază staţionară [36—39].

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2 644 846/1955; Brev. belgian 613 225/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 447, *f*.
2. Brev. amer. 2 752 401/1956 şi 2 752 402/1959; Chem. Abstr., **51**, 1957 p. 2 029 *g*.
3. Brev. amer., 3 055 955/1962; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 8902 *d*; Brev. amer. 2 783 286/1957.
4. Brev. amer. 2 716 140/1955; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 7 853 *c*.
5. Brev. amer. 2 752 401/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957. p. 2029 *e*.

6. *Bahr, H. Zieler, H.* Angew. Chem., **43**, 1930, p. 233.
7. *Groll, H., Hearne, G.* Ind. Eng. Chem., **31**, 1939, p. 1 530.
8. *Galitzenstein, E., Woolf, C.*, J. Soc. Chem. Ind. (London), **69**, 1950, p. 289.
9. Brev. indian 66 836/1961; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 23 341 *h*.
10. Brev. indian 68 173/1956; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 2328 *g*.
11. Brev. indian 56 935/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 1 567 *d*.
12. Brev. englez 744 080/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 3 653 *e*.
13. *Ebelin, J., de Pauw, F., Limido, G. E.* Compt. rend., 27e congr. intern Chim. Ind. Bruxelles, **2**, 1954; Ind. chim. belge, **20**, Spec. nr. 187, 1955.
14. Brev. englez 553 959/1943; Chem Abstr., **38**, 1944, p. 5 844[6].
15. Brev. englez 557 720/1943 Chem. Abstr., **39**, 1945, p. 3 298[2].
16. Brev. amer. 2 393 367/1946; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 2 162[1].
17. Brev. englez 743 274/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 16 823 *h*.
18. Brev. englez 781 714/1957; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 2 884 *g*.
19. *Groll, H., Hearne, G., Rust, F. F., Vaughan, W.* Ind. Eng. Chem., **31**, 1939, p. 1 239.
20. Petroleum Ref., **43**, nr. 11, 1964, p. 166.
21. Brev. amer. 2 748 176/1956; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 1 240 *f*.
22. Brev. germ. 870 414/1953; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 12 978 *i*.
23. Brev. Amer. 2 903 488/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 2 165 *h*.
24. Brev. amer. 2 878 297/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 22 620 *g*.
25. Brev. belgian 562 288/1959; Chem. Abstr., **53**, 1959, p. 9 525 *i*.
26. Brev. franc. 941 949/1957.
27. Brev. englez 605 606/1948; Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 906.
28. *Peterson, J. E., Hoyle, H. R., Schneider, E. J.* Amer. Ind. Hyg. Assoc. *J.*, **17**, 1956, p. 429; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 9 611 *i*.
29. *Zaharenko, G. A.* J. Prikl. Him, **34**, 1961, p. 1 103.
30. *Abdula-Zade, G. A.*, Azerb. Med. J., **1956**, nr. 10, p. 74.
31. *Ochynski, J.*, Farm. Polska, **15**, 1959, p. 408.
32. *Kolbason, V. I., Bardenstein, S. B., Djagatspanian, R. V.* Zavodskaya Lab., **27**, 1961, p. 293.
33. *Barton, A.* Chim. Analyt., **38**, 1957, p. 207.
34. *Murthy, B., Bhat, G.* Chem. Age (India), **14**, 1963, p. 327.
35. *Serpinet, J.* Chim. Analyt., **42**, nr. 9, 1961, p. 433.
36. *Warvien, G. W., Priestley, L. J.* Analyt. Chem., **31**, nr. 6, 1959, p. 1 013.
37. *Futrell, J. W., Newton, A. S.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2 676.
38. *Barefoot, R. R., Currah, J. E.* Chem. in Canada, **7**, nr. 11, 1955, p. 45; Chem. Abstr, **50**, 1956, p. 3 143.
39. *Knox, J. W.*, Chem. and Ind. **1955**, nr. **50**, p. 1 631.

B. AMINE

HEXAMETILEN-DIAMINA

a. Generalităţi

Hexametilen-diamina intră în compoziţia poliamidelor tip 66, cu acid adipic. Este, de asemenea, o componentă a altor poliamide, cu acizi azelaic, sebacic, ftalic, *p*-fenilen-dipropionic etc., a unor produşi de condensare cu uree şi formaldehidă şi a unor polimeri epoxidici. De la hexametilendiamină se fabrică hexametilen-diizocianatul, materie primă pentru poliuretani.

Reprezentînd circa 50% din greutatea poliamidei tip 66, producţia de hexametilen-diamină în S.U.A. a fost în anul 1963 de peste 220 000 t.

Fabricaţia de hexametilen-diamină foloseşte ca intermediari, în funcţie de procedeul adoptat, acidul adipic, butadiena şi recent, acrilonitrilul.

b. Posibilităţi de obţinere

Hexametilen-diamina se poate sintetiza prin metodele generale de obţinere a diaminelor alifatice.

Hidrogenarea adiponitrilului cu hidrogen sub presiune în prezenţă de catalizatori, duce la hexametilen-diamină cu randamente mari.

$$NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow{+\,4H_2} H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2$$

Asemănător, hidrogenarea 1,4-dician-2-butilenei, obţinută din 1,4-diclor-2-butilenă şi cianură de sodiu, duce direct la obţinerea hexametilen-diaminei:

$$ClCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl + 2NaCN \longrightarrow NC{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CN + 2NaCl$$

$$NC{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CN + 6H_2 \longrightarrow H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2$$

Aceste două metode reprezintă căile industriale de obţinere. Alte sinteze, care prezintă doar interes limitat, pot fi:

— hidrogenarea în prezenţa amoniacului, la 30—100°C, a dialdehidei adipice [1, 2]:

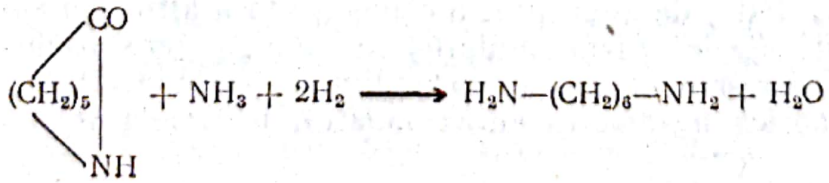
$$OCH{-}(CH_2)_4{-}CHO \xrightarrow{H_2,\ NH_3} H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + H_2O$$

sau a produsului de dimerizare a acroleinei [3]; asemănător reacţionează produsul de ozonoliză al ciclohexanei [4];

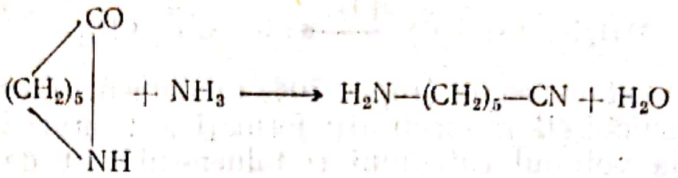
— reacţia 1,6-glicolilor sau amino-glicolilor, cu amoniac, la 150—250°C şi 400—700 at, în prezenţa catalizatorilor de ruteniu [5];

$$HO{-}CH_2{-}(CH_2)_4{-}CH_2{-}OH + 2NH_3 \longrightarrow H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + 2H_2O$$

— caprolactama se poate transforma în hexametilen-diamină direct, prin hidrogenare în prezenţă de amoniac, la circa 200 at şi 200°C, cu catalizatori pe bază de nichel [6]:



— se poate, de asemenea, izola întîi 6-amino-capronitrilul prin reacţia caprolactamei cu amoniac peste catalizatori de cupru pe gel de silice la 360°C:



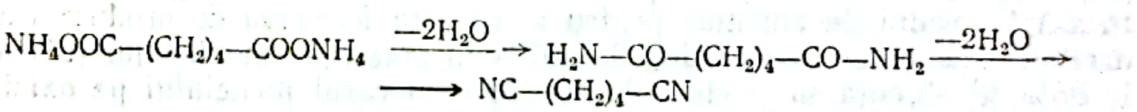
urmat de hidrogenare ulterioară la hexametilen-diamină [7].

c. Tehnologie

Pentru obţinerea hexametilen-diaminei se aplică două procedee—reducerea adiponitrilului sau a 1,4-dician-2-butilenei.

1) **Obţinerea hexametilen-diaminei prin hidrogenarea adiponitrilului.** Sinteza adiponitrilului face obiectul unei abundente literaturi de brevete, existînd numeroase căi pentru a-l obţine. Cele mai importante, cu interes industrial, sînt:

— deshidratarea adipatului de amoniu sau a adipamidei;



Adipamida se obţine prin barbotarea amoniacului gazos prin acid adipic topit, la 170—180°C pînă la terminarea distilării apei. Randamentul atinge 75% [8]. În general nu se izolează adipamida ci se trece la deshidratarea ulterioară prin încălzire la 290—300°C, în prezenţă de agenţi de deshidratare, de exemplu anhidridă acetică [9], clorură de tionil [10] sau catalizatori ca acid fosforic [11], săruri şi oxizi de metale diverse etc.

Randamentul atinge, în cazul folosirii de catalizatori sau agenţi de deshidratare, 85—90% [12].

Deshidratarea acidului adipic în fază de vapori, în prezenţă de amoniac, la 250—400°C, peste catalizatori, duce de asemenea, la obţinerea adiponitrilului. Drept catalizatori s-a propus gelul de silice cu săruri metalice [13], acidul fosforic pe suport [14], fosfatul de bor [15], acidul aluminowolframic [10].

Randamentele sînt de 80—90%; se folosesc încărcări de 0,89 kg acid adipic/l catalizator · h; productivitatea catalizatorului este 0,5—0,6 kg adiponitril/l catalizator · h. Timpul de contact variază în funcţie de catalizator între cîteva secunde şi cîteva minute. Se lucrează cu un exces molar de hidrogen, de 5—10 : 1.

Reacţia principală este însoţită de o serie de reacţii secundare, care duc la ciclopentanonă (prin ciclizarea acidului adipic), imino-cian-ciclopentan (prin ciclizarea adiponitrilului) etc.

Purificarea se efectuează printr-o fracţionare în vid, la circa 10 mm Hg, pe o coloană cu opt talere teoretice.

Hidrogenarea acrilonitrilului la adiponitril:

$$2\,H_2C=CH-CN \xrightarrow{H_2} (NC-CH_2-CH_2)_2$$

se efectuează pe catod de mercur [16] cu 70% randament. Electroliza soluţiilor concentrate de acrilonitril în electroliţi formaţi din săruri hidrotropice care nu se descarcă la voltajul catodului (*p*-toluen-sulfonat de tetraetil-amoniu sau alte săruri cuaternare de amoniu pe catod de mercur sau plumb, dă randamente cantitative, cu eficienţe de curent de aproape 100%) [17, 18].

Într-o celulă de electroliză de formă specială, în care produsul de reacţie se separă într-o cameră specială prin distilare, adiponitrilul (temperatura de fierbere la 760 mm Hg de 296°C) se separă şi se acumulează. Se indică densităţi de curent de 5,4—21,5 A/dm², la tensiune de 1,2—15 V [19] şi temperaturi de lucru de circa + 5°C [20].

Reducerea adiponitrilului la presiunea atmosferică în prezenţa catalizatorilor uzuali [21] decurge cu conversii mici şi cu formare abundentă de produse secundare. Pentru a se obţine randamente satisfăcătoare, peste 90%, este necesar să se folosească catalizatori de metale nobile [22].

În mod uzual se folosesc catalizatori de nichel sau de cobalt [23], la presiuni de 100—200 at şi temperaturi de circa 100°C. Hidrogenarea se efectuează în mediu de amoniac pentru a se evita formarea de produse secundare. Randamentele, care ating 95—97% în prezenţa amoniacului [24] scad la 85% în absenţa sa şi chiar la 10—20% în cazul nichelului pe oxizi de siliciu, titan, zirconiu [25]. Din aceeaşi cauză se lucrează cu un exces molar mare de amoniac [26,27] pînă la 25 : 1. Se menţionează şi aplicarea de presiuni la 700 at [28, 29].

Hidrogenarea decurge prin intermediul formării aldiminei, reduse ulterior la aminonitril:

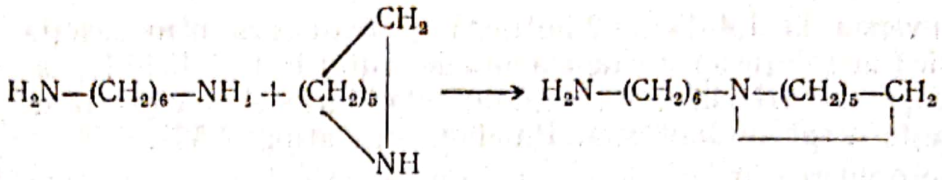
$$NC-(CH_2)_4-CN + H_2 \longrightarrow HN=CH-(CH_2)_4-CN + H_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2N-CH_2-(CH_2)_4-CN + H_2 \longrightarrow H_2N-CH_2-(CH_2)_4-CH=NH + H_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2N-(CH_2)_6-NH_2$$

Mecanismul explică formarea de produse secundare care apar în hexametilen-diamina tehnică — *bis*-hexametilen-triamina — prin reacţia hexametilen-diaminei formate cu aldimina [30]:

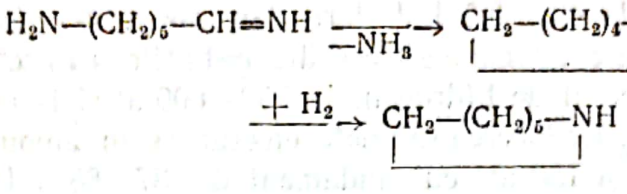
$$H_2N-(CH_2)_5-CH=NH + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow H_2N-(CH_2)_5-\underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}}-NH_2 \longrightarrow$$
$$(CH_2)_6$$

$$\xrightarrow{-NH_3} H_2N-(CH_2)_5-CH=N-(CH_2)_6-NH_2 \xrightarrow{+H_2} H_2N-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH_2$$

şi 1-amino-6-hexametilen-iminohexan, prin reacţie cu hexametilen-imina



Acest din urmă produs apare prin condensarea intramoleculară a aldiminei [31]:



Condițiile tehnice optime ale hidrogenării sînt, în cazul unui catalizator cu 15% Co pe Al_2O_3, calcinat la 250°C și redus la 400°C, următoarele: presiune 200 at, temperatură 100°C, încărcare 0,25 l/l catalizator · h, exces molar de hidrogen peste 20 : 1 și de amoniac 8 : 1. Se obțin conversii de peste 90% cu randament de 85—90%. Consumul de catalizator este mic 0,008 t/t iar viața sa de minimum 500—550 h [32].

În cazul unor catalizatori de Co-Raney, hidrogenarea, în prezența metanolului (20,4% adiponitril, 64,1% metanol, 15,5% amoniac) la 200 at și 80—85°C, cu viteze de volum de 0,16 h^{-1}, la raport molar hidrogen : nitril 1 : 6 și nitril : amoniac 1 : 5, se obțin randamente de 90—96% [33].

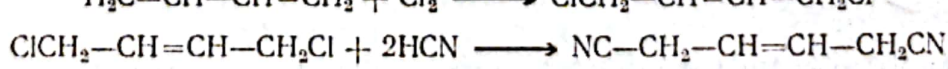
Se mai indică posibilitatea reducerii electrochimice a nitrilului, la 20°C, cu catod din burete de nichel, în soluție de HCl 10% cu densități de curent de 0,1 A/cm². Randamentul în curent atinge 60% [34].

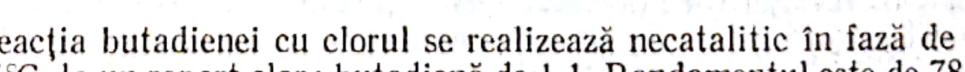
Separarea hexametilen-diaminei pure din produsul de reacție se realizează prin distilare sub presiune joasă, la 100 mm Hg în blază și circa 10 mm Hg în capul coloanei, pe circa 45 talere teoretice.

Purificarea hexametilen-diaminei se poate efectua, de asemenea, prin rectificare în prezența apei și a unor substanțe care asigură obținerea unui produs de înaltă puritate și stabilitate: săruri și metale care dau complecși cu 1,2-diamine nesaturate și bazele Schiff (cloruri de Fe, Al, Cr, Ni etc.) [35]. Se indică și distilarea în prezența de hidroxid de potasiu, care rezinifică substanțele nedorite, sau de hidroxid de sodiu [36,37].

Amoniacul de poate îndepărta prin desorbție cu azot, la 50°C, nivelul de amoniac putînd fi coborît astfel la 25 p.p.m. [38].

2) **Obținerea hexametilen-diaminei din 1-4-dician-2-butilenă.** Acest proces se bazează pe următoarea succesiune de reacții.





Reacția butadienei cu clorul se realizează necatalitic în fază de vapori, la 65-75°C, la un raport clor : butadienă de 1,1. Randamentul este de 78—80%. Este posibilă și clorurarea în fază lichidă.

Conversia la 1,4-dician-2-butilenă se realizează prin reacţia cu acid cianhidric (sau soluţie apoasă de cianură de sodiu) în fază lichidă, sau catalitic în prezenţa clorurii cuproase, acidului clorhidric şi a clorurii de potasiu. Se foloseşte drept diluant apa. Randamentul atinge 95%.

Hidrogenarea în fază de vapori, are loc cu paladiu pe cărbune la 250—300°C cu un exces de hidrogen (10 ori).

Hidrogenarea în fază lichidă se efectuează fie cu paladiu pe cărbune 2% la 75—150°C, cu debite de 0,3—0,5 h^{-1} şi randamente de 95—97%, fie cu cobalt pe gel de silice. În acest caz se trece dician-butilena în soluţie metanolică 5%, cu 20 ori excesul de hidrogen, la 550—600 at şi 120°C; randamentul este de 91,5% [41]. Reducerea se poate efectua şi în amoniac lichid, cu Co-Raney, la 60—80°C şi 150 at, cu randament de 87—88% [42].

Recuperarea hexametilen-diaminei din deşeurile de poliamide se realizează prin hidroliză alcalină, cu soluţii concentrate (20%) de hidroxid de sodiu sub presiune, la 210°C. Sub vid se elimină apa, apoi la 5—12 mm Hg se obţine hexametilen-diamina [43]. Din reziduul alcalin, prin acidulare, se recuperează acidul adipic. Se recomandă şi distilarea sub presiune [44]. În mod asemănător se poate conduce hidroliza acidă, cu H_2SO_4 35%, cu randament de 80% [45].

Hexametilen-diamina distilată se depozitează în recipiente de oţel inoxidabil sau de aluminiu şi se transportă în cisterne de aluminiu prevăzute cu încălzire. Se depozitează în atmosferă de azot, pentru a se împiedica carbonatarea.

Substanţa este iritantă pentru piele şi mucoase, chiar în suspensie apoasă 10% (cînd are *p*H 12) sau soluţie uleioasă 5—10%. Sărurile nu sînt iritante şi au o toxicitate mică.

Hexametilen-diamina nu trebuie să conţină substanţe care dau monoamide şi întrerup policondensarea ducînd la mase moleculare joase. O astfel de substanţă este 6-amino-capronitrilul, din reducerea incompletă, care poate să apară în ultimele fracţiuni la distilare. Ele pot fi puse în evidenţă prin saponificare cu hidroxid de sodiu şi dozarea amoniacului degajat.

Consumurile specifice calculate pe bază de date de literatură sînt:

— pentru adiponitril din acid adipic

acid adipic, t/t	1,7
amoniac, t/t	0,78

— pentru hexametilen-diamină

adiponitril, t/t	1,1 —1,25
hidrogen, Nm^3/t	1,1 —1,4 · 10^3
amoniac, t/t	0,17—0,20

d. Constante fizice

Hexametilen-diamina (masa moleculară 116,20) se prezintă sub formă de cristale aciculare sau foițe, cu miros de piperidină, fumegînd la aer din cauza carbonatării și hidratării. Temperatura de topire este de 42°C. În tabela IX.7 se dau presiunile de vapori ale hexametilen-diaminei. Alte constante fizice sînt date în tabela IX.8.

Substanța este ușor solubilă în apă, puțin solubilă în alcool și insolubilă în benzen.

În literatura de specialitate se descrie și spectrul în infraroșu [46].

Tabela IX. 7

Presiunile de vapori ale hexametilen-diaminei

Temperatura °C	Presiunea mm Hg	Temperatura °C	Presiunea mm Hg
50	1,5	120	64
60	2,8	130	95
70	5,1	140	138
80	9,0	150	194
90	15,4	160	267
100	25,8	170	355
110	41	180	470
		196	760

Tabela IX.8

Constantele fizice ale hexametilen-diaminei

Constanta	Valoarea
Densitatea la 60°C, g/cm³	0,8313
Viscozitatea la 60°C, cP	1,21
Căldura de ardere, kcal/mol	1 062
Căldura specifică la 70°C, cal/g · grd	0,44

e. Metode de analiză

Pentru hexametilen-diamină se aplică metodele uzuale de dozare ale diaminelor. Se poate efectua și dozarea potențiometrică [47] în dizolvanți neapoși (cloroform-acetonitril) sau cronoconductometrică [48].

Substanțele ca aminohexiliden-imina care împiedică obținerea de polimeri corespunzători, se dozează prin hidroliză cu hidroxid de sodiu și dozarea amoniacului sau reducerea polarografică [49]. Se mai indică cromatografia de gaz lichid [50].

BIBLIOGRAFIE

1. Brev. amer. 2 036 051/1953; Ref. J. Him., **1953**, p. 7 544.
2. Brev. amer. 2 657 239/1953; Ref. J. Him., **1955**, p. 15 046.
3. Brev. japonez 217/1959; Chem. Abstr., **58**, 1963, p. 448 *g*.
4. Brev. canad. 506 779/1954; Ref. J. Him., 1956, p. 13 955.
5. Brev. amer. 2 754 330/1956; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 14 810 *c*.
6. Brev. germ. 850 398/1940.
7. Brev. amer. 2 234 566; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 2 650.
8. Brev. germ. 241 897/1911; Chem. Zentr., I. 1912, p. 176.
9. *Korsak, V.* J. Prikl. Him., **14**, 1941, p. 632.
10. Bios 1 472.
11. *Zaroastrova, L.* Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R. OHN, **1945**, 120.
12. Brev. franc. 864 571/1940; Chem. Zentr. II, **1941**, p. 3 122,
13. Brev. italian 372 267/1939; Chem. Zentr., II, **1940**, p, 957.
14. Bios 22/1 — 368.
15. *De Bell* „German Plastics Practice", *De Bell* — Richardson, Springfield — Mass, 1946, p. 286.
16. *Knunianţ, I. L., Viazankin, N.S.*, Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R, OHN, **1957**, p. 238.
17. * * * Chem. Eng. News, 14 oct. 1963, p. 69.
18. *Beck, F.* Chem. Ing. Techn., **37**, 1965, p. 607.
19. Brev. franc. 1 399 371/1964; Bull. Off. Propr. Ind., **6**, 1965, p. 6 425.
20. Brev. franc. 1 401 175/1964; Bull. Off. Propr. Ind., **6**, 1965, p. 7 398.
21. Brev. amer. 2 200 282/1939; Chem. Zentr., **1940**, II, p. 822.
22. *Prebrajenski, V. A., Poliakova, A. N., Razikov, S. R.* J. Obsc. Him., **12**, 1942, p. 518.
23. *Freidlin, L. H., Sladkova, T. A.* Usp. Him., **33**, 1964, p. 664.
24. *Freidlin, L. H., Sladkova, T. A.* Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., OHN, **1962**, p. 336.
25. *Freidlin, L. H., Sladkova, T. A., Englina, F. E.* Kinetika i Kataliz. **3**, 1962, p. 412.
26. Brev. amer. 2 284 525/1942; Chem. Abstr., **36**, 1942, p. 6 548.
27. Brev. amer. 2 166 183/1938; Chem. Zentr., II, **1939**, p. 3 193.
28. Brev. italian 372 106/1939; Chem. Zentr., II, **1940**, p. 536.
29. Brev. canad. 408 981/1942; Chem. Abstr., **37**, 1943, p. 1 447.
30. *Freidlin, L. H., Sladkova, T. A.* Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. OHN, **1961**, p. 151.
31. *Zilberman, E. N., Kalughin, A. A., Percpletcikova, E. M.* J. Obsc. Him., **32** 1962, p. 905.
32. *Yaniuşina. Z. S., Vilesova, M. S., Cisteakova, G. A.*, Him. Prom., **1958**, p. 205.
33. *Moşkin, P. A., Preobrajenskaia, E. A., Perţov, L.* Him. Prom., **1958**, p. 399.
34. *Tomilov, A. P., Kaabak. L. B., Varşavski, S. L.* Him. Prom., **1962**, p. 16.
35. Brev. sov. 147 189/1962; Ref. J. Him., **1963**, p. 437.
36. Brev. amer. 2 987 452/1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 1 345.
37. Brev. germ. 848 194/1952; Chem. Abstr., **47**, 1953, p. 4 902.
38. Brev. amer. 2 889 256/1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 1 301.
39. Brev. amer. 2 342 101/1944.
40. Brev. amer. 2 477 674/1949.
41. Brev. amer. 2 504 024/1950.
42. Brev. germ. 850 615/1952.
43. Brev. italian 443 260/1948; Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 2 970.
44. Brev. italian 513 109/1955; Chem. Abstr., **51**, 1957, p. 13 482.
45. *Miyagawa, I.* Research Report Nagoya Ins., nr. 8, 1955, p. 42; Chem. Abstr., **50**, 1956, p. 12 484.
46. *Stewart, J. J.* Chem. Phys., **30**, 1959, p. 1 259.
47. *Kreskov, A. P., Pikova, L. N., Pevzner, I. D.* Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **150**, 1963 p. 99.
48. *Hudeakova, L.* Trudî po Himii i Him. Tehn., **1961**, p. 772; Ref. J. Him., 1963, p. 456
49. Brev. amer. 2 987 452/1961.
50. *Smith, E., Radford, R.* Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 1 160.

BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

Asinger, F. Chemie und Technologie der Monoolefine. Berlin, Akademie Verlag, 1957.

Bratu, Em. A. Operaţii şi utilaje în industria chimică. Bucureşti, Editura tehnică, Vol. I, 1961, Vol. II, 1962.

Curme, G. O., Johnsten, F. Glycols. New York, Reinhold Publ. Corp., 1953.

Drimuş, I., Spiliadis, A., Stoica, R. Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Bucureşti, Editura tehnică, Vol. I, 1962, Vol. II, 1964.

Hudlicky, M. Chemie der organischen Fluroverbindungen. Berlin, VEB, Deutschen Verlag der Wissenschafter, 1960.

Huntress, E. R. Organic Cholorine Compounds. New York, John Wiley and Sons Inc., 1948.

Ianda, Y. Vnylové mononéry. Bratislava, Slovenske Vydanatesto Technickey Literatury, 1958.

Iogold, C. K. Structura and Mechanism in Organic Chemistry. Londra, O Bell and Sons, 1953.

Klyne, G. Analytical Chemistry of Polymers. New York, Interscience Publ., 1950.

Lovelace, A. M., Postelnek, W., Rausch, D. A. Aliphatic Fluorine Compounds. New York, Reinhold Publ. Corp., 1958.

Malinovschi, M. C. O Kisi Olefinov i ih proizdvostve. Moscova, Goshimizdat, 1961.

Mihail, R., Cirloganu, C. Reactoare în industria chimică. Bucureşti, Editura tehnică, 1963.

Neniţescu, C. D. Chimie organică, Vol. I Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.

Reppe, W. Chemie und Technik der Acetilen — Druck — Reaktionen, ed. II, Weihneim, Verlag Chemie, 1952.

Robu, V. Distilare-fracţionare. Bucureşti, Editura tehnică, 1963.

Schildknecht, C. E. Vinyl and Related Polymers. New York, John Wiley and Sons Inc., 1952.

Ullman's Encyclopädie der technischen chemie. München — Berlin, Ed. 6, Urban Schwarzenberg, 1962.

Vaculik, P. Chemie Monomeru. VED, Praha, Nakladetelstvi Ceskoslovenske Akademie, 1956.

Vîntu, V. Tehnologie petrochimică. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1965.

Whitby, G. S. Syntetic Rubber. New York, Jon Wiley, 1954.

Scanned with OKEN Scanner